STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN VON SAUERSTOFFPEROWSKITEN

$A_2^{II}B^{II}M^{VI}O_6$ mit B^{II} = Zn, Cu, Ca, Cd und M^{VI} = W, TE, U

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Henning-Jörg Rother
aus Hannover

1978

78 526

STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN VON SAUERSTOFFPEROWSKITEN

$A^{II}_2 B^{II} M^{VI} O_6$ mit B^{II} = Zn, Cu, Ca, Cd und M^{VI} = W, TE, U

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Henning-Jörg Rother
aus Hannover

1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Oktober 1978

Dekan	: Professor Dr. W. Zeil
1. Berichterstatter	: Professor Dr. S. Kemmler-Sack
2. Berichterstatter	: Professor Dr. E. Lindner

Meiner hochverehrten Lehrerin,

Frau Professor Dr. Sibylle Kemmler-Sack,

möchte ich für das Arbeitsgebiet, für Anleitung und stetige Anteilnahme verbunden mit vielen Anregungen herzlich danken.

Für ihre Mithilfe bei der Aufnahme der Ramanspektren danke ich den Herren Dr. G.Winterling und Dr. T.P.Martin, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart und Dr. M.Schmidt, Institut für Physikalische Biochemie Frankfurt. Für die Aufnahme der FIR-Spektren, einiger Ramanspektren und Reflexionsspektren möchte ich Herrn Professor Dr. E.Lindner besonders danken.
Weiter möchte ich Frau R.Hüpper für die Aufnahme der Röntgenspektren danken.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
1.	E I N L E I T U N G	1
2.	Darstellung und Analyse	3
2.1.	Allgemeines	3
2.2.	$Ba_2Zn_{1-x}Ca_xUO_6$	6
2.3.	$Ba_2Cd_{1-x}Ca_xUO_6$	6
2.4.	$Ba_2Zn_{1-x}Cu_xUO_6$	7
2.5.	$Ba_2Cd_{1-x}Ca_xWO_6$	8
2.6.	$Ba_2Cd_{1-x}Ca_xTeO_6$	8
2.7.	$Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$	9
2.8.	$Ba_{2-x}Sr_xCdTeO_6$	9
2.9.	$Ba_{2-x}Sr_xZnWO_6$	10
2.9.1.	Nitrat-Methode	10
2.9.2.	Carbonat-Methode	11
2.10.	$Ba_{2-x}Sr_xZnTeO_6$	11
2.10.1.	Nitrat-Methode	11
2.10.2.	Carbonat-Methode	11
3.	Röntgenographische Untersuchungen	12
3.1.	$Ba_2Zn_{1-x}Ca_xUO_6$	12
3.2.	$Ba_2Cd_{1-x}Ca_xUO_6$	14
3.3.	$Ba_2Zn_{1-x}Cu_xUO_6$	18
3.4.	$Ba_2Cd_{1-x}Ca_xWO_6$	22
3.5.	$Ba_2Cd_{1-x}Ca_xTeO_6$	24
3.6.	$Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$	26
3.7.	$Ba_{2-x}Sr_xCdTeO_6$	28
3.8.	$Ba_{2-x}Sr_xZnWO_6$	30
3.9.	$Ba_{2-x}Sr_xZnTeO_6$	34
3.10.	Diskussion der Ergebnisse	40
3.10.1.	Allgemeines	40

3.10.2. $Ba_2Zn_{1-x}Ca_xUO_6$ und $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xUO_6$ 41
3.10.3. $Ba_2Zn_{1-x}Cu_xUO_6$ 41
3.10.4. $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xWO_6$ und $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xTeO_6$ 43
3.10.5. $Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$ und $Ba_{2-x}Sr_xCdTeO_6$ 45
3.10.6. $Ba_{2-x}Sr_xZnWO_6$ 46
3.10.7. $Ba_{2-x}Sr_xZnTeO_6$ 47

4. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen. . 48
4.1. Allgemeines 48
4.2. $Ba_2Zn_{1-x}Ca_xUO_6$ 49
4.3. $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xUO_6$ 54
4.4. $Ba_2Zn_{1-x}Cu_xUO_6$ 59
4.5. $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xTeO_6$ 63
4.6. $Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$ 67
4.7. $Ba_{2-x}Sr_xCdTeO_6$ 72
4.8. $Ba_{2-x}Sr_xZnWO_6$ 77
4.9. $Ba_{2-x}Sr_xZnTeO_6$ 82
4.9.1. Ba_2ZnTeO_6 (x=0) 82
4.9.2. $Ba_{1.5}Sr_{0.5}ZnTeO_6$ (x=0.5) 83
4.9.3. $BaSrZnTeO_6$ (x=1.0). 84
4.9.4. $Ba_{0.5}Sr_{1.5}ZnTeO_6$ (x=1.5). 84
4.9.5. Sr_2ZnTeO_6 (x=2.0) 85
4.10. Kraftkonstanten, Bindungsgrade und M-O-Abstände 88
4.10.1. Allgemeine Einführung 88
4.10.2. Kraftkonstanten und Bindungsgrade der MO_6-Oktaeder 92
4.10.3. M-O-Abstände 93
4.10.4. Gitterschwingungen 94
4.10.5. Das System $Ba_2Zn_{1-x}Cu_xUO_6$ 96

5. Elektronenspektroskopische Untersuchungen . . 98
5.1. Allgemeines 98
5.2. Allgemeines zu den Systemen $Ba_2Zn_{1-x}Ca_xUO_6$ und $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xUO_6$ 99

Seite

5.2.1. $Ba_2Zn_{1-x}Ca_xUO_6$ 100
5.2.2. $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xUO_6$ 102
5.3. $Ba_2Zn_{1-x}Cu_xUO_6$ 105
5.4. $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xTeO_6$ 108
5.5. Die Systeme $Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$ und $Ba_{2-x}Sr_xCdTeO_6$. 110
5.5.1. $Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$ 111
5.5.2. $Ba_{2-x}Sr_xCdTeO_6$ 113
5.6. $Ba_{2-x}Sr_xZnWO_6$ 115
5.7. $Ba_{2-x}Sr_xZnTeO_6$ 117
5.8. Diskussion 119
5.8.1. Systeme mit U^{VI} 119
5.8.2. Systeme mit W^{VI} 120

6. Experimenteller Anhang 121
6.1. Ausgangsverbindungen 121
6.2. Analysen 121
6.2.1. Uranbestimmung 121
6.2.2. Wolframbestimmung 122
6.2.3. Tellurbestimmung 122
6.3. Röntgenographische Messungen 122
6.4. Dichtebestimmungen 123
6.5. Reflexionsspektroskopische Messungen 124
6.6. IR-spektroskopische Messungen 125
6.7. FIR-spektroskopische Messungen 125
6.8. Raman-spektroskopische Messungen 125

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S . . . 127

1. EINLEITUNG

Sauerstoffperowskite der Stöchiometrie A_2BMO_6 weisen bei hinreichend hoher Ladungs- und Größendifferenz von B- und M-Ionen eine 1:1 Kationenordnung auf: Die Oktaederpositionen sind abwechselnd von B- und M-Ionen besetzt. Eine vollständige Kationenordnung wird für zweiwertige B- und sechswertige M-Ionen beobachtet [1]. Derartige Verbindungen bieten sich wegen ihrer Übersichtlichkeit zur Untersuchung der Eigenschaftsänderungen bei Substitutionen auf den A- und B-Plätzen an.

Die vorliegende Arbeit hat die Untersuchung des Einflusses von zweiwertigen d^{10}-konfigurierten B-Ionen Zn^{2+} und Cd^{2+} auf die Struktur und Bindungsverhältnisse in geordneten Sauerstoffperowskiten $A_2^{2+}B^{2+}M^{6+}O_6$ zum Ziel. Es wurden Verbindungen mit M^{6+} = Te, W und U ausgewählt.

In den Systemen $Ba_2Zn_{1-x}Ca_xUO_6$, $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xUO_6$, $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xWO_6$ und $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xTeO_6$ soll die Substitution von Zn^{2+} bzw. Cd^{2+} mit der Elektronenkonfiguration d^{10} durch das d^0-konfigurierte Ca^{2+} betrachtet werden. An einem Vergleich der beiden Uranreihen ist weiterhin die Abhängigkeit der Eigenschaften von der Größe der d^{10}-Ionen Zn^{2+} und Cd^{2+} ablesbar, während sich aus der Gegenüberstellung der drei Cd-haltigen Systeme die Funktion der sechswertigen Ionen Tellur ($4d^{10}$), Wolfram ($5d^0$) und Uran ($6d^0/5f^0$) ergeben sollte.

Der Einfluß der Besetzung der A-Position wird am Beispiel der Reihen $Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$, $Ba_{2-x}Sr_xCdTeO_6$, $Ba_{2-x}Sr_xZnWO_6$ und $Ba_{2-x}Sr_xZnTeO_6$ untersucht. Von einem Vergleich der entsprechenden Zink- und Cadmium-Systeme sind darüberhinaus Auskünfte über die Abhängigkeit der Eigenschaften von der Elektronenkonfiguration der sechswertigen Ionen W^{6+} (d^0) und Te^{6+} (d^{10}) zu erwarten. Durch eine

Gegenüberstellung der Zn- und Cd-Reihen mit gleichem M-Ion sollte der Einfluß der Größe der zweiwertigen Ionen faßbar sein.

Mit allen bisher betrachteten Reihen wurden Systeme ausgewählt, die aus Ionen mit abgeschlossenen Elektronenniveaus aufgebaut sind. Dagegen enthält die Reihe $Ba_2Zn_{1-x}Cu_xUO_6$ zweiwertiges Kupfer mit d^9. Die Substitution von Zn^{2+} durch Cu^{2+} erschien deshalb von Interesse, da Cu^{2+} den Jahn-Teller-Effekt zeigt und daher auch dieser Parameter zur Untersuchung gelangen kann.

Neben den im folgenden beschriebenen Ergebnissen, sind weitere Resultate bereits publiziert:

I) Über den Einfluß von A und B auf die Bindungsverhältnisse in geordneten Perowskiten $A_2BB'O_6$. Die Systeme $Ba_{2-x}Sr_xCdUO_6$ und $Ba_{2-x}Sr_xZnUO_6$.
H.-J.Rother u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 429, 198 (1977)

II) Das Schwingungsspektrum von Ba_2ZnTeO_6.
H.-J.Rother, S.Kemmler-Sack u. A.Fadini, Z.anorg.allg. Chem. 436, 213 (1977)

III) Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an geordneten Perowskiten $A_2^{II}BMO_6$.I
MO_6-Oktaeder: Symmetrie, Kraftkonstanten und Abstände.
A.Fadini, I.Jooss, S.Kemmler-Sack, G.Rauser, H.-J.Rother, E.Schillinger, H.-J.Schittenhelm u. U.Treiber, Z.anorg. allg.Chem. 439, 35 (1978)

IV) Über das System $Ba_2Zn_{1-x}Cu_xUO_6$. Ein schwingungsspektroskopischer Nachweis des Jahn-Teller-Effekts.
S.Kemmler-Sack u. H.-J.Rother, Z.anorg.allg.Chem. im Druck

2. Darstellung und Analyse

2.1. Allgemeines

Als Ausgangssubstanzen dienten $Ba(NO_3)_2$ bzw. $BaCO_3$, $Sr(NO_3)_2$ bzw. $SrCO_3$, $CaCO_3$, $CdCO_3$, ZnO, CuO, U_3O_8, WO_3 und TeO_2.
Die Darstellung der Präparate geschah nach zwei verschiedenen Methoden:

I. Nitrat-Methode: Zu den im stöchiometrischen Verhältnis eingewogenen Ausgangsprodukten wurde ca. 10 ml konz. HNO_3 gegeben und ohne Verluste bis zur Trockne eingedampft. Daran schloß sich die Zersetzung der Nitrate bei 500°C im Simon-Müller-Ofen. Sie war beendet, wenn sich keine nitrosen Gase mehr entwickelten.

II. Carbonat-Methode: Die im stöchiometrischen Verhältnis eingewogenen Carbonate und Oxide wurden sorgfältig verrieben und sofort in Korundgefäßen auf 650°C erhitzt.

Für die nach I. und II. erhaltenen Produkte schlossen sich weitere Wärmebehandlungen in Korundgefäßen an. Die optimalen Bedingungen sind unter 2.2. - 2.10. angeführt.

Vor jedem Temperaturwechsel wurden die Präparate innig verrieben und röntgenographisch untersucht, um das Fortschreiten der Reaktion zu verfolgen und eventuelle Nebenreaktionen sofort zu erkennen. Falls nicht anderes vermerkt sind die Reaktionsprodukte jeweils bei der Maximaltemperatur dem Ofen entnommen und an der Luft abgekühlt.

Die Präparate wurden weiter auf ihren Uran-, Wolfram- bzw. Tellurgehalt analysiert.

Die Ergebnisse befinden sich in Tabelle 1.

Tabelle 1 : Analysendaten

$Ba_2Zn_{1-x}Ca_xUO_6$

x	0	0.25	0.5	0.75	1.0
$\%U_{gef.}$	35.4	35.7	35.9	36.2	36.4
$\%U_{ber.}$	35.31	35.65	35.99	36.33	36.69

$Ba_2Cd_{1-x}Ca_xUO_6$

x	0	0.25	0.5	0.75	1.0
$\%U_{gef.}$	32.9	33.9	34.6	35.5	36.4
$\%U_{ber.}$	33.01	33.86	34.75	35.69	36.69

$Ba_2Zn_{1-x}Cu_xUO_6$

x	0	0.05	0.1	0.25	0.5	0.75	1.0
$\%U_{gef.}$	35.4	35.4	35.5	35.7	35.7	35.8	36.0
$\%U_{ber.}$	35.31	35.32	35.32	35.34	35.36	35.38	35.40

$Ba_2Cd_{1-x}Ca_xWO_6$

x	0	0.1	0.25	0.5	0.75	0.9	1.0
$\%W_{gef.}$	27.7	27.5	28.2	28.8	30.0	30.3	31.2
$\%W_{ber.}$	27.57	27.87	28.33	29.15	30.01	30.55	30.92

$Ba_2Cd_{1-x}Ca_xTeO_6$

x	0	0.25	0.5	0.75	1.0
$\%Te_{gef.}$	20.7	21.4	22.0	22.7	23.5
$\%Te_{ber.}$	20.89	21.53	22.21	22.93	23.70

Fortsetzung Tabelle 1 :

$Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$

x	0	0.2	0.5	1.0	1.5	1.8	2.0
$\%W_{gef.}$	27.7	27.7	28.5	29.6	30.9	31.7	32.2
$\%W_{ber.}$	27.59	27.99	28.63	29.79	31.04	31.84	32.40

$Ba_{2-x}Sr_xCdTeO_6$

x	0	0.2	0.5	1.0	1.5	1.8	2.0
$\%Te_{gef.}$	20.7	21.1	21.6	22.5	23.6	24.4	24.9
$\%Te_{ber.}$	20.89	21.24	21.78	22.75	23.80	24.48	24.96

$Ba_{2-x}Sr_xZnWO_6$

x	$0^{a)}$	$0.5^{b)}$	$1.0^{b)}$	$1.5^{b)}$	$2.0^{b)}$
$\%W_{gef.}$	29.6	30.9	32.7	33.6	35.5
$\%W_{ber.}$	29.66	30.90	32.24	33.71	35.32

$Ba_{2-x}Sr_xZnTeO_6$

x	$0^{a)}$	$0.5^{a)}$	$1.0^{a)}$	$1.5^{a)}$	$2.0^{a)}$
$\%Te_{gef.}$	23.0	23.8	24.7	26.4	27.5
$\%Te_{ber.}$	22.64	23.68	24.83	26.09	27.49

---

a) Nitrat-Methode

b) Carbonat-Methode

2.2. $Ba_2Zn_{1-x}Ca_xUO_6$

Die Präparate mit x = 0; 0.25; 0.5; 0.75 und 1.0 wurden sämtlich nach der Nitrat-Methode dargestellt.

Für die reine Zink-Verbindung, Ba_2ZnUO_6, war zur vollständigen Umsetzung folgende Wärmebehandlung erforderlich: 22 h bei 650°C und 570 h bei 1150°C. Zusätzlich wurde das Präparat langsam abgekühlt um den geringen Gehalt an U^{V} zu U^{VI} aufzuoxidieren, dieses gelang jedoch nicht vollständig.

Die Mischkristalle (im folgenden MK) mit der Zusammensetzung x = 0.25; 0.5 und 0.75 waren nach 130 Stunden bei 1200°C homogen. Spuren an U(V) ließen sich in diesen Präparaten ebenfalls erkennen. Die Reaktionsbedingungen für die reine Calcium-Verbindung lauten: 23 h bei 650°C, 96 h bei 900°C, 180 h bei 1000°C und 670 h bei 1150°C.

Die Farben der Präparate variieren von orange (x = 0) bis gelb (x = 1.0) d.h. mit steigendem Calciumgehalt nimmt die Gelbfärbung zu bzw. die Orangefärbung ab.

2.3. $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xUO_6$

Die Präparate mit x = 0; 0.25; 0.5; 0.75 und 1.0 wurden ebenso wie in der entsprechenden Zn-Reihe, $Ba_2Zn_{1-x}Ca_xUO_6$, nach der Nitrat-Methode dargestellt.

Die Reaktionsbedingungen zur Darstellung von Ba_2CaUO_6 finden sich unter 2.2.. Die reine Cadmium-Verbindung Ba_2CdUO_6 erfuhr die gleiche Wärmebehandlung wie die MK. Im Unterschied zu diesen, mußte sie zusätzlich in einer abgeschmolzenen Quarzampulle bei 1000°C über 24 Stunden geglüht werden, da die an der Luft dargestellten Präparate stets Spuren an CdO enthielten [2].

Zur Darstellung von MK mit x = 0.25; 0.5 und 0.75 wurde 23 h bei 650°C, 96 h bei 900°C und 650 h bei 1000°C geglüht. Die Farbe der Präparate variieren von gelborgange (x = 0) bis gelb (x = 1.0), d.h. mit steigendem Calciumgehalt nimmt die Orangefärbung ab.

2.4. $Ba_2Zn_{1-x}Cu_xUO_6$

Die Reaktionsprodukte der Zusammensetzung x = 0.05; 0.1; 0.25; 0.5; 0.75 und 1.0 wurden nach der Carbonat-Methode dargestellt und 90 h bei 650°C, 24 h bei 800°C, 21 h bei 900°C, 215 h bei 1000°C, 90 h bei 1100°C und 70 h bei 1120°C an der Luft geglüht. Die Daten für Ba_2ZnUO_6 finden sich unter 2.2.. Die Zählrohraufnahmen zeigten bei allen Präparaten vollständigen Reaktionsansatz.

Zusätzlich zu den an der Luft abgeschreckten Präparate (HT-Formen) wurden an den Verbindungen mit x = 0.05; 0.1; 0.25; 0.5 und 1.0 Abkühlversuche unternommen: Absenken der Temperatur um täglich 100°C von 1000°C auf 500°C. Hieran schloß sich für die Präparate ein 21-tägiges Erhitzen auf 500°C an (TT-Formen).

Die Farbe der Verbindungen variierte von dunkelrotbraun für x = 1 bis orange für x = 0 (s. unter 2.2.), d.h. mit steigendem Zn-Gehalt hellt sich die Farbe auf. Die TT-Formen besaßen eine geringfügig hellere Färbung, als die entsprechenden HT-Präparate.

Versuche die MK nach der Nitrat-Methode darzustellen, schlugen fehl, hierbei entsteht teilweise $Cu(NO_3)_2 \cdot 3\ H_2O$, das bei 170°C flüchtig ist und mit grüner Flamme brennt. Zusätzlich schlägt sich CuO - das sich aus $Cu(NO_3)_2 \cdot 3\ H_2O$ in der Hitze bildet - an den Wänden des Reaktionsgefäßes nieder.

2.5. $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xWO_6$

Die Präparate mit x = 0; 0.1; 0.25; 0.5; 0.75; 0.9 und 1.0 wurden nach der Nitrat-Methode dargestellt. Für die reine Cadmium-Verbindung, Ba_2CdWO_6, lauten die Reaktionsbedingungen: 22 h bei 650°C, 21 h bei 800°C, 23 h bei 900°C und 260 h bei 1000°C.

Die Darstellungsbedingungen für die Präparate mit x = 0.1; 0.25; 0.5; 0.75; 0.9 und 1.0 weichen hiervon nur geringfügig ab: 24 h bei 650°, 22 h bei 800°C, 69 h bei 900°C, 20 h bei 1000°C und 140 h bei 1020°C.

Die Farbe der Reaktionsprodukte variieren von hell-beige (x = 0) über beige-bräunlich (x = 0.1; 0.25 und 0.5) sowie hell-beige (x = 0.75) nach weiß (x = 0.9 und 1.0). Der beige-bräunliche Farbton ist vermutlich auf Spuren an unumgesetzten CdO zurückzuführen.

2.6. $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xTeO_6$

Zur Darstellung von Präparaten mit x = 0; 0.25; 0.5; 0.75 und 1.0 fand die Nitrat-Methode Anwendung. Das Reaktionsprodukt der Stöchiometrie Ba_2CdTeO_6 wurde 46 h bei 650°C, 21 h bei 800°C, 23 h bei 900°C und 260 h bei 1000°C geglüht, es entstand ein gelb-grünes Präparat.

Zur Darstellung der MK mit x = 0.25; 0.5; 0.75 sowie Ba_2CaTeO_6 fanden folgende Reaktionsbedingungen Anwendung: 2 h bei 650°C, 21 h bei 800°C, 51 h bei 900°C, 230 h bei 1000°C und 160 h bei 1020°C. Nachdem die röntgenographischen Untersuchungen ergaben, daß die Präparate mit x = 0; 0.25; 0.5 und 0.75 Spuren einer 2. Perowskitphase mit a = 8.68 Å enthielten, wurde ihnen 2 % CdO und 2 % TeO_2 zugesetzt und erneut 16 h bei 980°C geglüht. Diese

Reaktionsprodukte waren einheitlich.

Die Farben der MK variieren von hellgrün (x = 0.25) über hell-beige (x = 0.5) nach weiß (x = 0.75 und 1.0).

2.7. $Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$

Die Präparate mit x = 0; 0.2; 0.5; 1.0; 1.5; 1.8 und 2.0 wurden nach der Nitrat-Methode dargestellt.

Die Reaktionsbedingungen für Ba_2CdWO_6 sind unter 2.5. angegeben. Die übrigen MK und die reine Strontium-Verbindung Sr_2CdWO_6 wurden folgenden Glühintervallen unterworfen: 20 h bei 650°C, 20 h bei 800°C, 20 h bei 900°C und 120 h bei 1000°C. Um die letzten Spuren an Verunreinigung - einer Perowskitphase mit a = 8.59 Å - zu beseitigen, wurden der Strontium-Verbindung Sr_2CdWO_6 2 % CdO hinzugesetzt und 16 h bei 980°C geglüht.

Die Farbe der MK variieren von hell-beige (x = 0), über beige-bräunlich (x = 0.2) sowie hell-beige (x = 0.5) nach weiß (x = 1.0;1.5;1.8 und 2.0). Der beige-bräunliche Farbton ist vermutlich auf geringe Mengen an unumgesetzten CdO zurückzuführen.

2.8. $Ba_{2-x}Sr_xCdTeO_6$

Die Darstellung von Präparaten mit x = 0; 0.2; 0.5; 1.0; 1.5; 1.8 und 2.0 geschah ausschließlich nach der Nitrat-Methode.

Die Daten für Ba_2CdTeO_6 finden sich unter 2.6.. Die Reaktionsbedingungen waren für MK mit x = 0.2 und 1.8:

18 h bei 680°C, 72 h bei 800°C, 22 h bei 900°C, 180 h bei 1000°C und 46 h bei 1020°C sowie für x = 0.5; 1.0; 1.5 und 2.0: 20 h bei 650°C, 20 h bei 800°C, 20 h bei 900°C und 120 h bei 1000°C.
Nach den röntgenographischen Untersuchungen enthielten die Präparate mit x = 0; 1.5 und 2.0 Spuren einer zweiten Perowskitphase mit a = 8.68 Å. Um diese zu beseitigen wurden den Produkten 2 % CdO und 2 % TeO_2 hinzugesetzt und 16 h bei 980°C geglüht.

Die Farbe der Präparate variierten von gelbgrün (x = 0) über weiß-gelb (x = 1.0) nach weiß (x = 2.0).

2.9. $Ba_{2-x}Sr_xZnWO_6$

Die Präparate mit x = 0; 0.5; 1.0; 1.5 und 2.0 wurden sowohl nach der Nitrat-Methode als auch nach der Carbonat-Methode dargestellt.

2.9.1. Nitrat-Methode

Die Reaktionsbedingungen zur Darstellung der reinen Barium-Verbindung Ba_2ZnWO_6 waren 22 h bei 650°C, 21 h bei 800°C, 23 h bei 900°C, 120 h bei 1000°C und 140 h bei 1100°C.

Die Präparate mit x = 0.5; 1.0; 1.5 und 2.0 erforderten gegenüber x = 0 eine längere Wärmebehandlung von 19 h bei 650°C, 22 h bei 800°C, 95 h bei 900°C, 46 h bei 1000°C, 280 h bei 1100°C, 115 h bei 1120°C, 14 h bei 1140°C und 17 h bei 1180°C.

2.9.2. Carbonat-Methode

Zur Darstellung von Präparaten mit x = 0; 0.5; 1.0; 1.5 und 2.0 wurden folgende Glühintervalle verwendet: 20 h bei 650°C, 20 h bei 800°C, 20 h bei 900°C, 80 h bei 1000°C, 120 h bei 1100°C, 140 h bei 1140°C und 20 h bei 1180°C.

Nach beiden Darstellungsmethoden fielen die Reaktionsprodukte als weißes Pulver an.

2.10. $Ba_{2-x}Sr_xZnTeO_6$

Zur Darstellung von Präparaten aus den Systemen $Ba_{2-x}Sr_xZnTeO_6$ wurde sowohl nach der Nitrat-Methode als auch nach der Carbonat-Methode vorgegangen.

2.10.1. Nitrat-Methode

Für die Barium-Verbindung Ba_2ZnTeO_6 waren die Reaktionsbedingungen: 260 h bei 650°C, 18 h bei 800°C, 21 h bei 900°C, 23 h bei 1000°C und 140 h bei 1100°C.

Die Präparate mit x = 0.5; 1.0; 1.5 und 2.0 wurden einer Wärmebehandlung von 260 h bei 650°C, 18 h bei 800°C, 21 h bei 900°C, 23 h bei 1000°C, 140 h bei 1100°C, 19 h bei 1120°C, 115 h bei 1140°C, 51 h bei 1180°C, 94 h bei 1220°C, 180 h bei 1240°C und 170 h bei 1260°C unterworfen.

2.10.2. Carbonat-Methode

Die Reaktionsprodukte mit x = 0; 0.5; 1.0; 1.5 und 2.0 wurden nach folgender Wärmebehandlung dargestellt: 20 h bei 650°C, 20 h bei 800°C, 20 h bei 900°C, 80 h bei 1000°C und 120 h bei 1100°C.

Nach beiden Darstellungsmethoden wurden weiße Präparate erhalten.

3. Röntgenographische Untersuchungen

3.1. $Ba_2Zn_{1-x}Ca_xUO_6$

Alle im System $Ba_2Zn_{1-x}Ca_xUO_6$ dargestellten Präparate sind röntgenographisch einheitlich. Die Gitterkonstanten finden sich in Tabelle 2.

Die reine Zr-Verbindung, Ba_2ZnUO_6, kristallisiert in Übereinstimmung mit den Literaturangaben ($a = 8.39_7$ Å [3]) in einem kubisch 1:1 geordneten Perowskitgitter mit $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung. Der MK mit $x = 0.25$ ist ebenfalls kubisch zeigt jedoch keine $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung, demnach muß die Gittersymmetrie nach pseudokubisch erniedrigt sein. Die Ca-reicheren MK mit $x = 0.5$ und 0.75 besitzen wie die reine Ca-Verbindung, Ba_2CaUO_6 ein rhombisch deformiertes Perowskitgitter. Die für letztere ermittelten Gitterkonstanten stehen in Übereinstimmung mit den Literaturangaben ($a = 6.15_6$ Å; $b = 6.12_4$ Å; $c = 8.64_6$ Å [4]). Für die rhombischen Verbindungen lautet die Achsenfolge $b < a/\sqrt{2} < a$. Ebenso wie in den kubischen Verbindungen sind auch in den rhombisch deformierten Perowskiten die für eine Kationenordnung charakteristischen Überstrukturinterferenzen (mit hkl = guu und ugu) zu erkennen.

Die Abbildung 1 zeigt die Zelldimensionen aus dem System $Ba_2Zn_{1-x}Ca_xUO_6$ in Abhängigkeit von x. Für die kubischen Verbindungen wurde $a = b = a_{kub.} \cdot \sqrt{2}$ und $c = a_{kub.}$ gesetzt. Die Abmessungen von b und c ändern sich mit x linear, während a bei $x = 0.5$ sprunghaft ansteigt. Die Achsenverhältnisse a/b, $a\cdot\sqrt{2}/c$ und $b\cdot\sqrt{2}/c$ zeigen keine Abhängigkeit von x, sie liegen zwischen 1.0064 bis 1.0109 (a/b), sowie 1.0060 bis 1.0083 ($a\cdot\sqrt{2}/c$) und 0.99976 bis 0.99745 ($b\cdot\sqrt{2}/c$).

Die Röntgen- und Pyknometerdichten sind in Tabelle 2 angegeben. Die Werte stehen jeweils in guter Übereinstimmung.

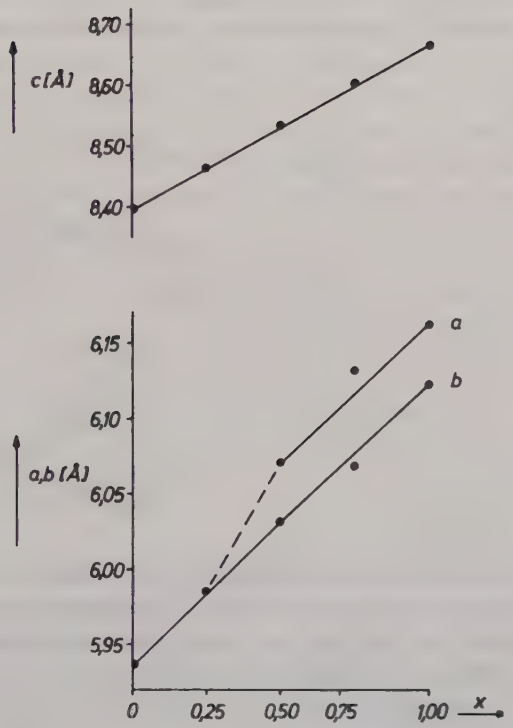

Abbildung 1 : Zelldimensionen aus dem System $Ba_2Zn_{1-x}Ca_xUO_6$ in Abhängigkeit von x

Tabelle 2 : Gitterkonstanten [Å] und Dichtewerte für das System $Ba_2Zn_{1-x}Ca_xUO_6$

x	a	b	c	Dichte [g/cm^3] gef.	ber.
0	8.39_9	-	-	7.5_4	7.55_6
0.25	8.46_4	-	-	7.2_9	7.31_4
0.5	6.07_1	6.03_1	8.53_3	6.8_5	7.03_1
0.75	6.13_3	6.06_7	8.60_2	6.7_3	6.79_7
1.0	6.16_2	6.12_3	8.66_o	6.3_9	6.60_4

3.2. $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xUO_6$

Die reine Cd- und Ca-Verbindung (s. unter 3.1.) sind röntgenographisch einheitlich. Die Gitterkonstanten von Ba_2CdUO_6 stehen in Einklang mit den Literaturangaben (a = 6.13 ; b = 6.07 ; c = 8.64 Å [3]; eigene Werte: a = 6.13_o ; b = 6.07_3 ; c = 8.58_o Å).

Auf den Zählrohraufnahmen der MK mit x = 0.25; 0.5 und 0.75 ist neben den Interferenzen eines rhombisch deformierten Perowskits sehr schwach ein zusätzlicher Reflex bei $2\theta = 28.37^o$ zu erkennen, der in seiner Lage mit der stärksten Linie von Ba_3UO_6 [4] übereinstimmt. Das rhombische Gitter von Ba_2CdUO_6 zeigt die Achsenabfolge $c/\sqrt{2} < b < a$, während für $x \geq 0.25$ die Folge $b < c/\sqrt{2} < a$ charakteristisch ist; als Beispiel bringt die Tabelle 4 die Indizierung für das Präparat mit x = 0.25 (der zusätzliche Reflex bei $2\theta = 28.37^o$ ist in Tab. 4 nicht angegeben).

Die Gitterkonstanten der rhombischen Perowskite sind in Abbildung 2 in Abhängigkeit von x aufgetragen. Es ergibt sich keine lineare Beziehung. Werden die Werte durch Geraden verbunden so resultiert bei x = 0.5 für alle drei Gitterparameter ein Knick. Dieses Präparat scheint danach eine ausgezeichnete Stellung einzunehmen.
Die Tabelle 3 zeigt die Gitterkonstanten und Achsenverhältnisse. Letztere ändern sich in einer unsymmetrischen Weise. Die Dichtewerte sind ebenfalls in Tab. 3 angeführt. Die Röntgen- und Pyknometerdichten stehen in befriedigender Übereinstimmung.

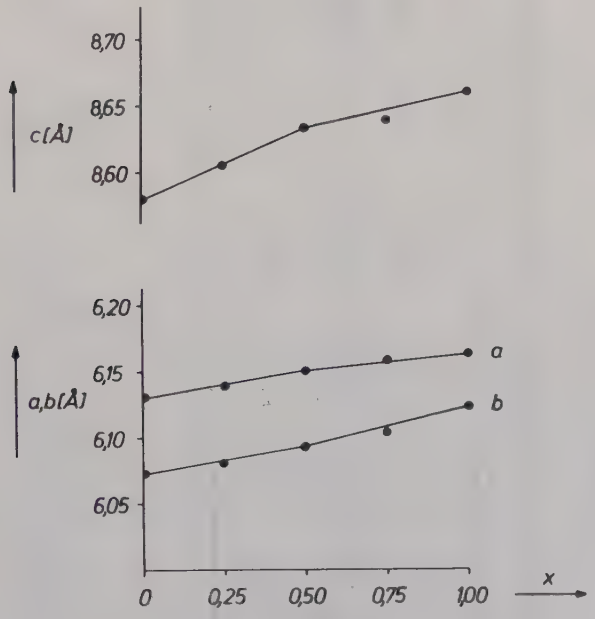

Abbildung 2 : Zelldimensionen aus dem System $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xUO_6$ in Abhängigkeit von x

Tabelle 3 : Gitterkonstanten [Å], Achsenverhältnisse und Dichtewerte für das System $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xUO_6$

x	a	b	c	a/b	$a\cdot\sqrt{2}/c$	$b\cdot\sqrt{2}/c$	Dichte [g/cm³] gef.	ber.
0	6.13_0	6.07_3	8.58_0	1.00939	1.0102	1.00084	7.3_9	7.49_7
0.25	6.13_9	6.07_9	8.60_5	1.00987	1.00878	0.99892	7.0_1	7.27_0
0.5	6.15_2	6.09_3	8.63_2	1.00968	1.00775	0.99809	6.9_9	7.03_0
0.75	6.15_7	6.10_2	8.63_9	1.00901	1.00776	0.99875	6.6_3	6.82_3
1.0	6.16_2	6.12_3	8.66_0	1.00637	1.0061	0.99976	6.3_9	6.60_4

Tabelle 4 : Röntgeninterferenzen von $Ba_2Cd_{0.75}Ca_{0.25}UO_6$

Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

rhombisch: a = 6.13_9 Å; b = 6.07_9 Å; c = 8.60_5 Å

Int.	2 θ	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ gef.	ber.	hkl
m-s	17.81	24.0	23.8	101
			24.1	011
s	20.61	32.0	31.8	110
st+	29.11	63.2	63.1	200
sst	29.32	64.0	63.9	112
			64.3	020
s	34.36	87.2	87.2	211
s+	34.51	88.0	88.0	103
			88.1	121
			88.3	013
st	41.84	127.5	127.4	220
m	42.00	128.4	128.4	004
s	45.86	151.8	151.4	213
			152.3	123
ss	47.24	160.5	160.2	114
			160.5	130
st-	51.72	190.2	190.1	312
st-	51.88	191.3	191.5	204
st+	52.05	192.5	192.6	132
			192.7	024
ss	55.33	215.6	215.8	231
s	60.30	252.3	252.3	400
m-s	60.79	256.0	255.8	224
s+	60.96	257.3	257.3	040
ss	63.87	279.8	279.8	215
			280.0	233
m-s	68.74	318.7	318.7	332
m-s	68.91	320.1	320.4	240
s-	76.18	380.6	380.7	404
ss	76.75	385.4	385.7	044
s	83.39	442.4	442.4	512
s+	83.73	445.4	445.0	424
m-s	84.10	448.6	448.8	244
m-s	84.20	449.5	449.4	136

3.3. $Ba_2Zn_{1-x}Cu_xUO_6$

Sowohl die HT- als auch die TT-Präparate (s. unter 2.4.) aus dem System $Ba_2Zn_{1-x}Cu_xUO_6$ sind röntgenographisch einheitlich. Die Gitterkonstanten sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Die reine Zn-Verbindung, Ba_2ZnUO_6, kristallisiert kubisch (s. unter 3.1.) und die reine Cu-Verbindung, Ba_2CuUO_6, tetragonal. Die Gitterkonstanten von Ba_2CuUO_6 stehen mit $a = 5.77_8$ Å und $c = 8.83_0$ Å in Einklang mit den Literaturangaben ($a = 5.78_4$; $c = 8.84$ Å [3] bzw. $a = 5.77_4$; $a = 8.83_8$ Å [5]). Die Indizierung ist in Tabelle 6 angeführt.

Die MK mit $x = 0.25$ bis $x = 0.75$ zeigen ebenso wie für $x = 1.0$ ein tetragonal verzerrtes Perowskitgitter, wobei die Deformation mit sinkendem x abnimmt. Mit $x = 0.1$ und 0.05 ist keine Gitterdeformation mehr zu erkennen, die MK kristallisieren in einem kubisch 1:1 geordneten Perowskitgitter mit $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung. Bei sämtlichen TT-Formen werden geringfügig größere Gitterkonstanten gefunden als in den entsprechenden HT-Präparaten, Abweichungen in der Gittersymmetrie sind dagegen nicht zu beobachten.

Die Gitterparameter aus dem System $Ba_2Zn_{1-x}Cu_xUO_6$ sind in Abbildung 3 in Abhängigkeit von x aufgetragen. Es ist zu erkennen, daß die tetragonale Gitterverzerrung zwischen $x = 0.25$ und 1.0 kontinuierlich zunimmt.

Die Röntgen- und Pyknometerdichten sind in Tabelle 5 angegeben. Zwischen beiden Werten besteht eine gut Übereinstimmung.

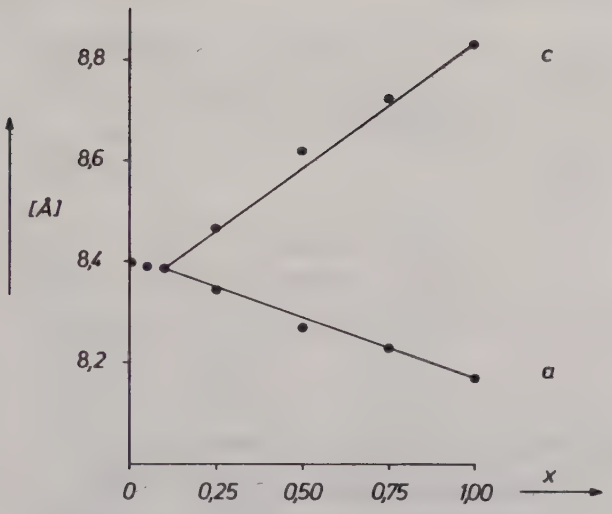

Abbildung 3 : Zelldimensionen aus dem System $Ba_2Zn_{1-x}Cu_xUO_6$ in Abhängigkeit von x

Tabelle 5 : Gitterkonstanten [Å], Achsenverhältnisse und Dichtewerte für das System $Ba_2Zn_{1-x}Cu_xUO_6$

x	a	c	c/a·√2	Dichte [g/cm³] gef.	ber.
		(HT-Formen)			
0	8.39_9			7.5_4	7.55_6
0.05	8.39_0			7.5_6	7.58_0
0.1	8.38_6			7.5_6	7.58_9
0.25	5.89_9	8.46_4	1.0146	7.5_7	7.59_9
0.5	5.84_5	8.62_2	1.0431	7.5_6	7.58_9
0.75	5.81_8	8.72_5	1.0604	7.5_1	7.56_4
1.0	5.77_8	8.83_0	1.0806	7.5_2	7.57_3

Fortsetzung Tabelle 5 :

x	a	c	c/a·√2	Dichte [g/cm³] gef.	ber.
		(TT-Formen)			
0.05	8.39_9			7.5_0	7.55_5
0.1	8.39_6			7.4_9	7.56_2
0.25	5.90_4	8.47_2	1.0147	7.5_2	7.57_5
0.5	5.85_2	8.62_3	1.0419	7.5_1	7.57_o
1.0	5.78_1	8.83_2	1.0803	7.5_3	7.56_3

Tabelle 6 : Röntgeninterferenzen von Ba_2CuUO_6

Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

tetragonal: a = 5.77_8 Å; c = 8.83_o Å

Int.	2 θ	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ gef.	ber.	hkl
st-	18.36	25.4	25.4	101
sst	29.81	66.2	66.1	112
st+	30.97	71.3	71.2	020
s	34.18	86.4	86.3 α_1	013
s-	34.28	86.8	86.7 α_2	
m-	36.21	96.6	96.5 α_1	211
s+	36.30	97.0	96.9 α_2	
m-	40.87	121,9	121.8 α_1	004
s+	40.98	122.5	122.4 α_2	
st-	44.31	142.2	142.2 α_1	220
m-	44.43	142.9	142.9 α_2	
s	46.76	157.5	157.3 α_1	213
s-	46.88	158.2	158.1 α_2	
s-	48.33	167.6	167.6 α_1	301
ss	48.47	168.5	168.4 α_2	
m+	52.10	192.9	192.8 α_1	204

Fortsetzung Tabelle 6 :

Int.	2ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.	hkl
m-s	52.24	193.8	193.8 α_2	
st	54.28	208.1	208.0 α_1	105
			208.2 α_1	312
m+	54.43	209.2	209.0 α_2	105
			209.2 α_2	312
s-	58.48	238.6	238.6 α_1	321
ss	58.64	239.8	239.8 α_2	
m	61.82	263.9	263.9 α_1	224
s+	61.99	265.2	265.2 α_2	
s-	63.77	279.0	279.1 α_1	125
ss	63.94	280.3	280.5 α_2	
s+	64.44	284.3	284.3 α_1	400
s-	64.61	285.6	285.8 α_2	
s-	66.35	299.4	299.5 α_1	314/233
ss	66.53	300.9	301.0 α_2	
m-s	67.60	309.5	309.5 α_1	116
			309.7 α_1	411
s	67.78	310.9	311.0 α_2	116
			311.3 α_2	411
m-s	72.56	350.1	350.3 α_1	332
s	72.77	351.9	352.1 α_2	
s+	73.17	355.2	355.4 α_1	420
s-	73.38	357.0	357.2 α_2	
s+	79.15	405.9	406.1 α_1	404
s	79.39	407.9	408.1 α_2	
s+	84.42	451.4	451.9 α_1	501
s	84.68	453.6	454.1 α_2	
s+	87.33	476.7	477.2 α_1	424
s-	87.59	479.0	479.5 α_2	
s+	89.08	492.0	492.5 α_1	512
s	89.37	494.5	494.9 α_2	

3.4. $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xWO_6$

Die Zählrohraufnahme der reinen Cadmium-Verbindung, Ba_2CdWO_6, zeigt das Linienmuster kubisch 1:1 geordneter Perowskite mit deutlicher $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung. Die Gitterkonstante von a = 8.33_9 Å befindet sich in Übereinstimmung mit den Literaturangaben a = 8.34_0 Å [6]. Die Reaktionsprodukte mit x = 0.25 und 0.5 enthalten -trotz mehrerer Darstellungsversuche und Variation der Bedingungen - jeweils zwei Perowskitphasen nebeneinander, deren Gitterkonstanten nahe bei denjenigen von Ba_2CdWO_6 und Ba_2CaWO_6 liegen (s. Tab. 7). Das Präparat mit der Zusammensetzung x = 0.75 ist einphasig, es zeigt jedoch keine $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung, demnach muß die Gittersymmetrie nach pseudokubisch erniedrigt sein.

Die reine Calcium-Verbindung Ba_2CaWO_6 sowie die MK mit x = 0.9 und 0.1 zeigen wieder das Linienmuster kubisch 1:1 geordneter Perowskite mit $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung. Für die Gitterkonstante von Ba_2CaWO_6 wird mit a = 8.38_6 Å eine kleinere Abweichung gegenüber den von anderen Autoren bestimmten Werten von a = 8.40_0 Å [6] bzw. 8.39_2 Å [7] festgestellt.

Der MK mit x = 0.75 zeigt gegenüber Ba_2CaWO_6 eine erniedrigte Gitterkonstante, ein derartiger Effekt ist beim Einbau des gegenüber Ca^{2+} kleineren Cd^{2+} in das Gitter auch zu erwarten. Für x = 0.9 wird gegenüber x = 1.0 dagegen praktisch keine Abnahme der Zelldimension beobachtet.

Die Tabelle 7 zeigt die Gitterkonstanten sowie die experimentellen und berechneten Dichtewerte. In Abbildung 4 sind die Gitterkonstanten in Abhängigkeit von x aufgetragen.

Tabelle 7 : Gitterkonstanten [Å] und Dichtewerte für das System $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xWO_6$

x	a_I	a_{II}	Dichte [g/cm^3] gef.	ber.
0	8.33_9	-	7.4_3	7.63_9
0.1	8.33_6	-	-	7.56_4
0.25	8.33_9	8.38_2	7.1_1	7.37_6
0.5	8.34_5	8.38_3	6.7_8	7.16_0
0.75	-	8.37_6	6.7_4	6.92_5
0.9	-	8.38_6	-	6.77_8
1.0	-	8.38_6	6.4_6	6.69_6

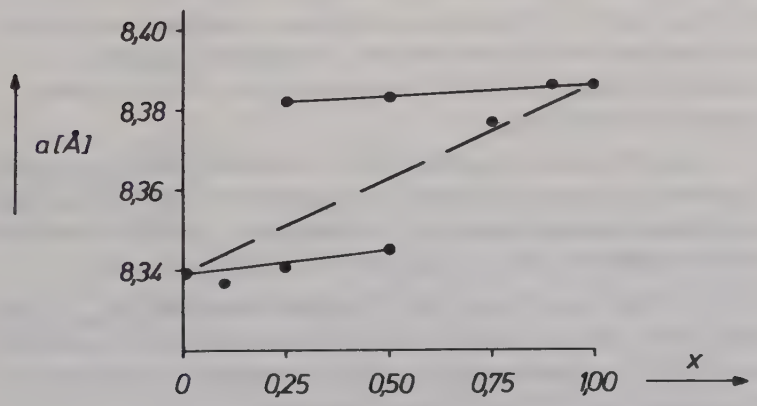

Abbildung 4 : Zelldimensionen aus dem System $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xWO_6$ in Abhängigkeit von x

3.5. $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xTeO_6$

Sämtliche Präparate dieses Systems sind röntgenographisch einheitlich. Die Gitterkonstanten sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Die reine Cadmium-Verbindung, Ba_2CdTeO_6, konnte in kubischer Form erhalten werden. Die Zählrohraufnahme zeigt eine $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung; die für eine 1:1 Ordnung charakteristischen Überstrukturreflexe mit hkl = ungerade werden nicht beobachtet, so daß eine vollständige Indizierung bei Halbierung der Gitterkonstanten möglich ist.

Das Fehlen der Überstrukturinterferenzen dürfte seine Ursache jedoch nicht in einer ungeordneten Verteilung von Cadmium und Tellur haben, sondern davon herrühren, das Cd^{2+} und Te^{6+} dasgleiche Streuvermögen besitzen. Für die Intensität der Überstrukturreflexe ist die Differenz des Streuvermögens beider Ionen von entscheidendem Einfluß. Die Gleichung für deren Intensität enthält den Faktor $(f_B - f_M)^2$ [8]. Da das Streuvermögen von Ca^{2+} weniger als halb so groß als das des zweiwertigen Cadmiums ist, sollten die Überstrukturreflexe mit steigendem Ca-Gehalt an Intensität gewinnen. Die experimentellen Befunde stehen hiermit in Einklang.

Die MK mit x = 0.25 bis 0.75 sowie Ba_2CaTeO_6 kristallisieren in einem 1:1 geordneten kubischen Perowskitgitter; sie zeigen jedoch keine $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung, folglich muß die Gittersymmetrie nach pseudokubisch erniedrigt sein.

In Abbildung 5 sind die für das System $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xTeO_6$ bestimmten Zelldimensionen in Abhängigkeit von x aufgetragen (für x = 0 wurde 2a = 8.34_7 Å verwendet). Alle Werte liegen auf einer Vegard'schen Geraden.

Die hier bestimmten Gitterkonstanten von 2a = 8.34_7 Å für Ba_2CdTeO_6 und von a = 8.39_1 Å für Ba_2CaTeO_6 befinden sich in Übereinstimmung mit den Literaturangaben (Ba_2CdTeO_6: a = 8.33_5 Å [6]; Ba_2CaTeO_6: a = 8.39_5 Å [6] bzw. 8.39_0 Å

[9]).

Tabelle 8 zeigt die experimentellen und berechneten Dichtewerte. Beide stehen in guter Übereinstimmung.

Tabelle 8 : Gitterkonstanten [Å] und Dichtewerte für das System $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xTeO_6$

x	a	Dichte [g/cm^3] gef.	ber.
0	$(1/2)\cdot 8{,}34_7$	6.8_4	6.97_4
0.25	$8{,}35_9$	6.6_7	6.73_9
0.5	8.37_0	6.2_8	6.50_7
0.75	8.38_1	6.0_9	6.27_8
1.0	8.39_1	5.9_0	6.05_2

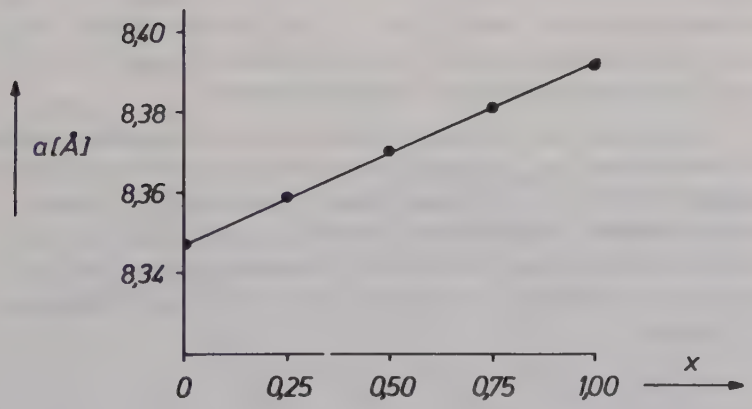

Abbildung 5 : Zelldimensionen aus dem System $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xTeO_6$ in Abhängigkeit von x

3.6. $Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$

Sämtliche der im System $Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$ dargestellten Präparate erwiesen sich als röntgenographisch homogen. Die Gitterkonstanten sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Die reine Barium-Verbindung, Ba_2CdWO_6, ist ein kubischer 1:1 geordneter Perowskit (s. unter 3.4.). Die MK mit x = 0.2; 0.5; 1.0; 1.5 und 1.8 kristallisieren ebenfalls kubisch, eine $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung ist jedoch nicht zu erkennen, demnach muß die Gittersymmetrie nach pseudokubisch erniedrigt sein. Die reine Strontium-Verbindung, Sr_2CdWO_6, kristallisiert in einem rhombisch deformierten Perowskitgitter mit der Achsenabfolge $b < c/\sqrt{2} < a$.

In Abbildung 6 sind die Zelldimensionen aus dem System $Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$ in Abhängigkeit von x aufgetragen. (Für das rhombische Sr_2CdWO_6 entspricht der Wert $\sqrt[3]{2}V$). Es wird kein Vegard'sches Verhalten beobachtet: Ausgehend von Ba_2CdWO_6 steigt beim Einbau des kleineren Sr^{2+} das Volumen zunächst an, um dann mit steigendem x erwartungsgemäß abzufallen. Zwischen x = 0.5 und 1.5 ändern sich die Gitterkonstanten linear. Für x = 1.8 ist ein steiler Abfall zu erkennen, während die Zellabmessungen in der reinen Strontium-Verbindung wieder ansteigen.

Ähnliche Abweichungen wurden auf der Ba-reichen Seite in dem System $Ba_{2-x}Sr_xCdUO_6$ beobachtet [2]. Die entsprechende Reihe mit Te^{VI} zeigt einen vergleichbaren, wenn auch schwächer ausgeprägten Effekt (s. unter 3.7.). Die experimentellen und berechneten Dichtewerte sind in Tabelle 9 aufgeführt, es besteht jeweils eine gute Übereinstimmung.

Tabelle 9 : Gitterkonstanten [Å] und Dichtewerte für das System $Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$

x	a	b	c	Dichte [g/cm^3] gef.	ber.
0	8.33_9			7.4_3	7.63_9
0.2	8.38_9			7.2_9	7.39_3
0.5	8.33_0			7.2_5	7.37_9
1.0	8.27_3			7.1_7	7.24_1
1.5	8.21_8			7.0_2	7.08_9
1.8	8.14_5			6.9_4	7.09_7
2.0	5.83_5	5.76_0	8.16_9	6.6_7	6.86_4

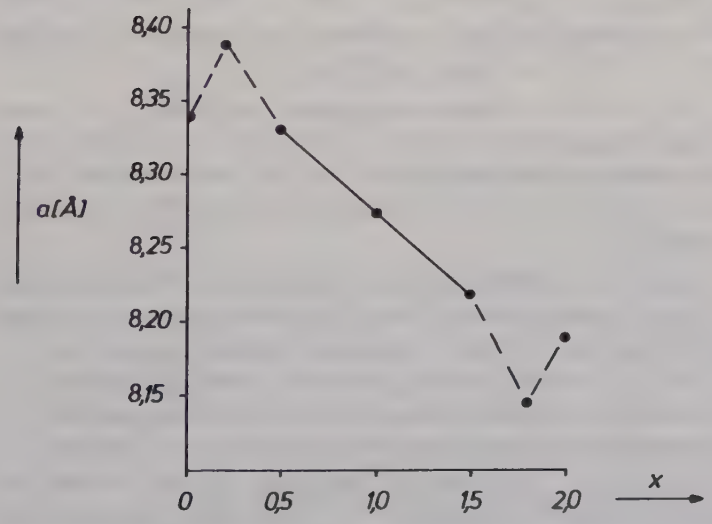

Abbildung 6 : Zelldimensionen aus dem System $Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$ in Abhängigkeit von x

3.7. $Ba_{2-x}Sr_xCdTeO_6$

Sämtliche in diesem System dargestellten Produkte sind röntgenographisch einheitlich. Die Gitterkonstanten finden sich in Tabelle 10.

Die reine Ba-Verbindung, Ba_2CdTeO_6, stellt einen kubischen Perowskit (siehe unter 3.5.) dar. Die MK mit x = 0.2; 0.5; 1.0 und 1.5 kristallisieren ebenfalls kubisch. Sie zeigten jedoch keine $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung, folglich muß die Gittersymmetrie nach pseudokubisch erniedrigt sein. Auf der Sr-reichen Seite (x = 1.8 und 2.0) wird eine rhombische Gitterdeformation mit der Achsenabfolge $b < c/\sqrt{2} < a$ beobachtet. Für die Gitterkonstanten von Sr_2CdTeO_6 wird mit $a = 5.82_7$ Å; $b = 5.78_4$ Å und $c = 8.19_2$ Å eine Abweichung gegenüber den von anderen Autoren bestimmten Werten von a, c = 4.10 Å; b = 4.04 Å und $\beta = 91^o12'$ [10] festgestellt. Die Deformation ist für Sr_2CdTeO_6 deutlich stärker als im MK mit x = 1.8 (x = 2.0: a/b = 1.0074; $a\cdot\sqrt{2}/c = 1.0058$; $b\cdot\sqrt{2}/c = 0.99836$; x = 1.8: a/b = 1.0035; $a\cdot\sqrt{2}/c = 1.0025$; $b\cdot\sqrt{2}/c = 0.9990$).

Für die reine Barium-Verbindung, Ba_2CdTeO_6, (s. unter 3.5.) und ebenso für die MK x = 0.2 und 0.5 werden keine Überstrukturreflexe beobachtet, da das Streuvermögen der Ionen in den B- und M-Positionen genau gleich ist (s. hierzu unter 3.5.).

Ab $x \geq 1.0$ treten schwache Überstrukturinterferenzen - mit hkl ungerade - auf, die möglicherweise auf eine Kationenordnung der A-Ionen hindeuten. Daneben werden für $x \geq 1.5$ eine Anzahl zusätzlicher sehr schwacher Reflexe mit gemischten Indices beobachtet, die den Verlust der Flächenzentrierung anzeigen. Für die beiden rhombischen MK = 1.8 und 2.0 besitzen die Reflexe, die den Verlust der Flächenzentrierung anzeigen, hkl = ggu, gug, ugg und uuu, und diejenigen, die auf eine mögliche Kationenordnung hindeuten: hkl = guu und ugu.

In Abbildung 7 sind die Zellparameter aus dem System $Ba_{2-x}Sr_xCdTeO_6$ in Abhängigkeit von x aufgetragen (für x = 1.8 und 2.0 wurde $\sqrt[3]{2V}$ verwendet). Die Werte nehmen zwar nahezu linear mit x ab. Werden sie jedoch untereinander verbunden, so ergibt sich eine Verwandtschaft zu der entsprechenden W-Reihe, $Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$ (vgl. Abb. 6): Zwischen x = 0 und 0.2 ändern sich die Zellabmessungen praktisch nicht. Für x = 0.5; 1.0 und 1.5 ist die Abnahme linear; die Werte weichen jedoch ebenfalls von der hypothetischen Vegard'schen Geraden (s. Abb. 7) ab. Zwischen x = 1.8 und 2.0 nimmt zwar b und c - wie bei steigendem Ersatz des größeren Ba^{2+} durch das kleinere Sr^{2+} zu erwarten ist - ab, die Abmessungen von a steigen jedoch an. Das Zellvolumen bzw. die $\sqrt[3]{2V}$ ändern sich in diesem Bereich daher nur wenig.

Die Tabelle 10 zeigt die experimentellen und berechneten Dichtewerte.

Tabelle 10 : Gitterkonstanten [Å] und Dichtewerte aus dem System $Ba_{2-x}Sr_xCdTeO_6$

x	a	b	c	Dichte [g/cm^3] gef.	ber.
0	(1/2)·8.34$_7$			6.8$_4$	6.97$_4$
0.2	(1/2)·8.34$_5$			6.8$_o$	6.86$_6$
0.5	(1/2)·8.32$_4$			6,7$_1$	6.74$_7$
1.0	8.27$_o$			6.3$_8$	6.58$_8$
1.5	8.22$_5$			6.2$_5$	6.39$_9$
1.8	5.81$_5$	5.79$_5$	8.20$_2$	6.1$_9$	6.26$_2$
2.0	5.82$_7$	5.78$_4$	8.19$_2$	5.9$_9$	6.14$_9$

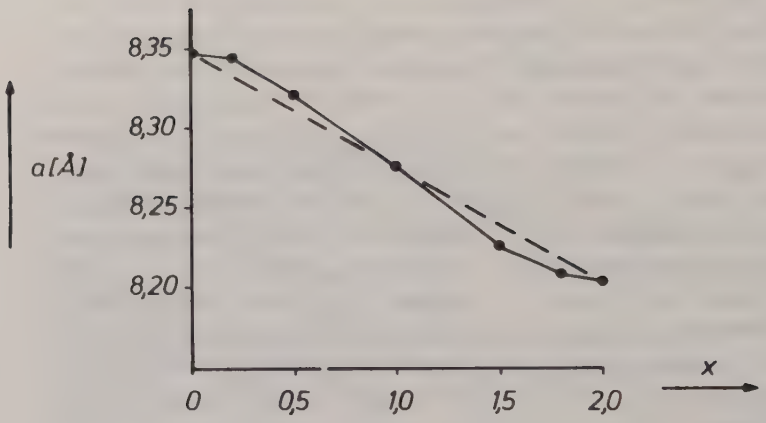

Abbildung 7 : Zelldimensionen aus dem System $Ba_{2-x}Sr_xCdTeO_6$ in Abhängigkeit von x

3.8. $Ba_{2-x}Sr_xZnWO_6$

Die an den Präparaten in diesem System bestimmten Gitterkonstanten sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Die Verbindung Ba_2ZnWO_6 kristallisiert in Übereinstimmung mit den Literaturangaben [11] in einem kubisch 1:1 geordneten Perowskitgitter ($a = 8.11_6$ Å [11]; eigener Wert: $a = 8.12_3$ Å). Bei größeren ϑ ist eine $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung zu erkennen. Die Indizierung findet sich in Tabelle 12. Für diese Zusammensetzung fiel allein nach der Nitrat-Methode ein röntgenographisch einheitliches Produkt an. Bei Verwendung der Carbonat-Methode war auf der Röntgenaufnahme ein schwacher zusätzlicher Reflex bei $2\vartheta = 30.17$ zu erkennen, der auf die Gegenwart einer weiteren Perowskitphase mit größerem Gitterparameter ($2a \simeq 8.38$ Å) hinweist.

Die Gitterkonstante des Hauptprodukts entsprach derjenigen des nach der Nitrat-Methode erhaltenen einheitlichen Präparats.

Die MK mit x = 0.5; 1.0; 1.5 und 2.0 konnten dagegen nur nach der Carbonat-Methode homogen erhalten werden. Die Nitrat-Methode erbrachte Präparate mit Spuren an einer BaO-reicheren Perowskitphase ($2a \simeq 8.48$ Å), das Hauptprodukt zeigt die gleichen Zellabmessungen wie für die mit der Carbonat-Methode erhaltenen Verbindungen.

Im folgenden werden allein die homogenen MK betrachtet. Für x = 0.5 und 1.0 wird eine kubische 1:1 geordnete Perowskitstruktur beobachtet mit einer nicht so deutlich ausgeprägten $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung wie für x = 0.

Für den rhombischen Perowskit mit x = 1.5 lautet die Achsenabfolge $b < a < c/\sqrt{2}$ und für x = 2.0 $b < c/\sqrt{2} < a$. Die Verzerrung ist für Sr_2ZnWO_6 nur wenig stärker als im MK mit 1.5 .
(x = 2.0: a/b = 1.0045 ; $a\cdot\sqrt{2}/c$ = 1.0003 ; $b\cdot\sqrt{2}/c$ = 0.99587;
x = 1.5: a/b = 1.0035 ; $a\cdot\sqrt{2}/c$ = 0.99942; $b\cdot\sqrt{2}/c$ = 0.99589).

In der Literatur [11] wird die Gittersymmetrie von Sr_2ZnWO_6 abweichend von den hier bestimmten Gitterkonstanten (a = 5.62_4 Å; b = 5.59_9 Å; c = 7.95_1 Å) als tetragonal (a = 7.92 Å; c = 8.01 Å) angegeben.

Die Zelldimensionen der MK $Ba_{2-x}Sr_xZnWO_6$ sind in Abbildung 8 in Abhängigkeit von x aufgetragen (für x = 1.5 und 2.0 wurde $\sqrt[3]{2V}$ verwendet). Die Werte liegen sehr genau auf einer Geraden.

In Tabelle 11 sind die experimentellen und berechneten Dichtewerte aufgeführt. Beide Werte stimmen jeweils gut überein.

Tabelle 11 : Gitterkonstanten [Å] und Dichtewerte aus dem System $Ba_{2-x}Sr_xZnWO_6$

x	a	b	c	Dichte [g/cm^3] gef.	ber.
0	8.12_3			7.5_9	7.67_9
0.5	8.08_0			7.4_7	7.49_2
1.0	8.03_5			7.2_7	7.30_0
1.5	5.65_5	5.63_5	8.00_2	7.0_7	7.13_1
2.0	5.62_4	5.59_9	7.95_1	6.6_3	6.89_6

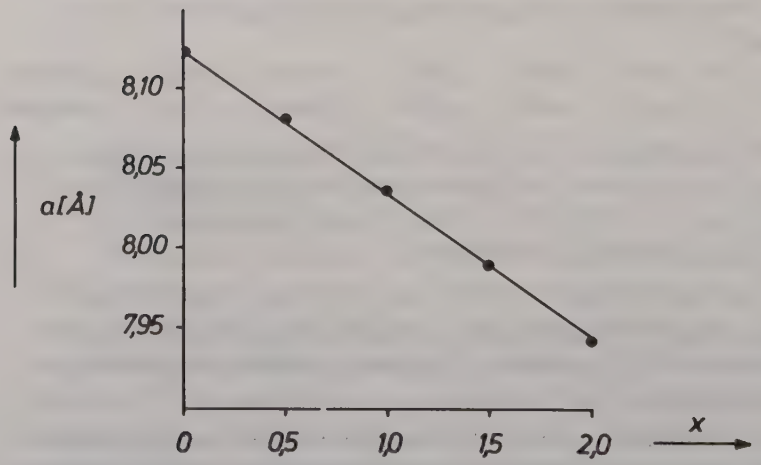

Abbildung 8 : Zelldimensionen aus dem System $Ba_{2-x}Sr_xZnWO_6$ in Abhängigkeit von x

Tabelle 12 : Röntgeninterferenzen von Ba_2ZnWO_6

Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

kubisch: a = 8.12$_3$ Å

Int.	2 θ	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ ber.	hkl
m-s	18.91	27.0	27.0	111
sst	31.11	71.9	71.9 α_1	220
st+	31.19	72.3	72.3 α_2	
s+	36.65	98.8	98.9 α_1	311
s	36.74	99.3	99.4 α_2	
s	38.34	107.8	107.9 α_1	222
s-	38.44	108.4	108.4 α_2	
st-	44.57	143.8	143.9 α_1	400
m-	44.67	144.4	144.6 α_2	
s	48.85	171.0	170.8 α_1	331
s-	48.97	171.8	171.7 α_2	
st	55.36	215.8	215.8 α_1	422
m+	55.50	216.8	216.9 α_2	
s	59.04	242.8	242.8 α_1	511/333
s-	59.18	243.8	244.0 α_2	
m	64.88	287.7	287.7 α_1	440
m-s	65.06	289.2	289.2 α_2	
s	68.24	314.6	314.7 α_1	531
s-	68.45	316.3	316.3 α_2	
m-	73.73	359.9	359.7 α_1	620
m-s	73.94	361.7	361.5 α_2	
s+	82.14	431.6	431.6 α_1	444
s	82.39	433.8	433.7 α_2	
s-	85.25	458.6	458.6 α_1	711/551
ss	85.51	460.9	460.9 α_2	
m+	90.40	503.5	503.5 α_1	642
m-s	90.68	505.9	506.0 α_2	

3.9. $Ba_{2-x}Sr_xZnTeO_6$

Nach der Nitrat-Methode wurden für das System $Ba_{2-x}Sr_xZnTeO_6$ die besseren Ergebnisse gegenüber der Carbonat-Methode erzielt. Die an den - nach beiden Darstellungsverfahren erhaltenen - Präparaten bestimmten Gitterkonstanten sind in Tabelle 13 zusammengestellt.
Zunächst sollen die nach der Nitrat-Methode erhaltenen Präparate besprochen werden:
Die Verbindung Ba_2ZnTeO_6 kristallisiert in einer rhomboedrischen 12-Schichtenstruktur (Schichtfolge: hhcchhcchhcc; R.G. $R\bar{3}m$), diese Struktur ist analog der von Ba_2NiTeO_6 [12].
Die trigonal aufgestellte Elementarzelle, die sechs Formeleinheiten enthält, besitzt die Gitterkonstanten $a = 5.82_2$ Å und $c = 28.67_6$ Å, diese Werte stehen im Einklang mit den Literaturwerten $a = 5.82_8$ Å, $c = 28.66_0$ Å [13]. Die Indizierung von Ba_2ZnTeO_6 zeigt die Tabelle 14.

Das Präparat mit $x = 0.5$ erweist sich als zweiphasig. Das Hauptprodukt ist ein monoklin verzerrter Perowskit, daneben treten schwächer die Reflexe einer hexagonalen 12-Schichtenstruktur mit den Gitterkonstanten $a = 5.80_9$ Å und $c = 28.63_6$ Å auf. Ein Vergleich mit den Zellabmessungen von Ba_2ZnTeO_6 zeigt eine Abnahme von a und c. Hieraus läßt sich schließen, daß in Ba_2ZnTeO_6 ein kleinerer Anteil von Ba^{2+} durch Sr^{2+} ersetzbar ist.

Die Präparate mit $x = 1.0$ und 1.5 zeigen das Linienmuster monokliner Perowskite. Gegenüber $x = 0.5$ haben - wie beim Einbau steigender Anteile des kleineren Sr^{2+} zu erwarten ist - die Gitterkonstanten a, b und c abgenommen; in gleicher Richtung steigt der monokline Winkel an, d.h. mit wachsendem Sr-Gehalt nimmt die Verzerrung des Gitters zu. Für die monoklinen Verbindungen lautet die Achsenfolge $a < c/\sqrt{2} < b$. Die Indizierung des homogenen $BaSrZnTeO_6$ zeigt die Tabelle 15.

Das Reaktionsprodukt der Zusammensetzung Sr_2ZnTeO_6 ist zweiphasig. Das Hauptprodukt stellt einen rhombisch deformierten Perowskit dar (Achsenabfolge $b < c/\sqrt{2} < a$), daneben sind schwächer die Reflexe eines pseudokubischen Perowskits zu erkennen. In der Literatur [10] wird die Gittersymmetrie abweichend von den hier bestimmten Gitterkonstanten (s. Tab. 13) als monoklin (a, c = 3.98 Å; b = 3.92 Å und $\beta = 90^{\circ}6'$) angegeben.

Nach der Carbonat-Methode wurden folgende Resultate erhalten:
Präparate mit der Zusammensetzung x = 0 und 0.5 zeigten ein linienreiches Zählrohrdiagramm auf dem keine Reflexe einer Perowskitphase erkennbar waren.
Für x = 1.0; 1.5 und 2.0 fielen Reaktionsprodukte an, die jeweils zwei Perowskitphasen nebeneinander enthielten. Das Hauptprodukt stellt eine tetragonale Phase dar mit ähnlich kleinen Zellabmessungen wie die an der rhombischen Phase für x = 2.0 (Nitrat-Methode) bestimmt wurden, daneben sind jeweils die Reflexe eines pseudokubischen Perowskits mit deutlich größeren Zellabmessungen zu erkennen (s. Tab. 13).

Tabelle 13 : Gitterkonstanten [Å] für das System $Ba_{2-x}Sr_xZnTeO_6$

	Gitter-	1. Phase				2. Phase	
	symmetrie						
x		a	b	c	β	a	c
I. Nitrat-Methode							
0	(hexagonal)	5.82_2		28.67_6			
0.5	(monoklin)	6.05_2	6.07_1	8.56_4	90.25°	5.80_9	28.63_6 (hexagonal)
1.0	"	6.00_8	6.04_6	8.52_o	90.51°		
1.5[a)]	"	5.89_9	5.94_3	8.39_9	90.61°		
2.0	(rhombisch)	5.63_7	5.59_6	7.93_3		8.30_o	

Fortsetzung Tabelle 13 :

x	Gittersymmetrie 1.Phase	a	b	c	β	2. Phase a	c
II. Carbonat-Methode							
1.0	(tetragonal)	5.68_0		8.03_3		8.50_6	
1.5	"	5.63_6		8.02_0		8.48_0	
2.0	"	5.61_3		7.95_3		8.26_1	

a) inhomogenes Präparat

Tabelle 14 : Röntgeninterferenzen von Ba_2ZnTeO_6

Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

Hexagonal: $a = 5.82_2$ Å; $c = 28.67_6$ Å

Int.	2 θ	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ gef.	ber.	hkl
s-	18.66	26.3	26.2	102
s-	21.57	35.0	34.9	104
m-s	23.51	41.5	41.4	105
st	28.07	58.8	58.7 α_1	107
m-	28.14	59.1	59.0 α_2	
st+	30.59	69.6	69.5 α_1	108
sst	30.72	70.2	69.8 α_2	
			70.0 α_1	110
st+	30.76	70.3	70.4 α_2	
m-s	36.00	95.5	95.5 α_1	1.0.10
s	36.08	95.9	96.0 α_2	
ss	37.61	103.9	103.9 α_1	0.0.12
sss	37.69	104.3	104.5 α_2	
m-s	38.99	111.4	111.4 α_1	205
s	39.09	111.9	111.8 α_2	

Fortsetzung Tabelle 14 :

Int.	2 θ	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ ber.	hkl
m	42.07	128.8	128.5 α_1	119
			128.7 α_1	207
m-s	42.17	129.4	129.0 α_2	119
			129.2 α_2	207
m-s	43.87	139.5	139.5 α_1	208
s	43.97	140.1	140.1 α_2	
ss	44.80	145.2	145.3 α_1	1.0.13
sss	44.92	**145.9**	**146.1** α_2	
m-s	48.01	165.5	165.5 α_1	2.0.10
s-	48.13	166.3	166.2 α_2	
ss	50.42	181.4	181.4 α_1	215
sss	50.53	182.2	182.2 α_2	
m-s	52.97	198.9	198.7 α_1	217
s	53.09	199.7	199.5 α_2	
m-	54.56	210.1	210.1 α_1	300
m-s	54.67	210.9	210.9 α_2	
s	57.64	232.4	232.4 α_1	1.1.15
s-	57.79	233.5	233.5 α_2	
s+	58.07	235.6	235.5 α_1	2.1.10
			236.0 α_1	306
s-	58.20	236.5	236.4 α_2	2.1.10
			236.9 α_2	306
m-s	63.92	280.2	280.1 α_1	220
s+	64.05	281.2	281.1 α_2	
s	67.00	304.6	304.8 α_1	2.1.14
ss	67.19	306.2	306.3 α_2	
s-	71.18	338.7	338.5 α_1	229
			338.8 α_1	317
ss	71.35	340.1	339.9 α_2	229
			340.2 α_2	317
s-	72.49	349.6	349.6 α_1	318
ss	72.66	351.0	351.0 α_2	
s-	75.19	372.2	372.4 α_1	3.0.15
ss	75.44	374.3	374.5 α_2	

Tabelle 15 : Röntgeninterferenzen von $BaSrZnTeO_6$

Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

monoklin: a = 6.00_8 Å; b = 6.04_6 Å; c = 8.52_0 Å;
β = $90.5_1°$

Int.	2 θ	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ gef.	ber.	hkl
s	18.00	24.5	24.4	011
ss	18.15	24.9	24.9	101
st+	29.55	65.0	64.9 α_1	020
			65.0 α_1	$\bar{1}12$
st-	29.61	65.3	65.2 α_2	020
			65.3 α_2	$\bar{1}12$
sst	29.73	65.8	65.8 α_1	112/200
st	29.79	66.1	66.1 α_2	112/200
ss	31.74	74.8	74.4 α_1	201
sss	31.82	75.1	74.7 α_2	
st-	34.44	87.6	87.6 α_1	143 *
m-s	34.53	88.1	88.0 α_2	
s-	36.40	97.6	97.6 α_1	$022/\bar{2}02$
sss	36.51	98.1	98.1 α_2	
sss	36.72	99.2	99.2 α_1	202
			99.7 α_2	
st	42.40	130.8	130.7 α_1	220
			130.8 α_1	004
m	42.52	131.5	131.3 α_2	220
			131.4 α_2	004
ss	47.58	162.7	162.5 α_1	$130/\bar{2}22$
			162.6 α_1	$\bar{1}14$
sss	47.69	163.4	163.3 α_2	$130/\bar{2}22$
			163.4 α_2	$\bar{1}14$
m	52.39	194.9	194.8 α_1	$\bar{1}32$
			194.9 α_1	$\bar{2}04$
st-	52.51	195.7	195.6 α_1	$132/\bar{3}12$
			195.7 α_1	024
			195.8 α_2	$\bar{1}32$
			195.9 α_2	$\bar{2}04$
s+	52.64	196.6	196.6 α_2	$132/\bar{3}12$
			196.7 α_2	024

Fortsetzung Tabelle 15 :

Int.	2 ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.	hkl
m-s	52.86	198.1	198.1 α_1	312
			198.2 α_1	204
s	53.00	199.1	199.1 α_2	312
			199.2 α_2	204
s	61.27	259.7	259.7 α_1	$0\underline{4}0$
			259.8 α_1	$\bar{2}24$
s-	61.44	261.0	261.0 α_2	$0\underline{4}0$
			261.1 α_2	$\bar{2}24$
s+	61.70	263.0	263.0 α_1	400
			263.1 α_1	224
s-	61.87	264.3	264.3 α_2	400
			264.4 α_2	224
s-	62.91	272.3	272.0 α_1	401
			272.2 α_1	205
ss	63.09	273.7	273.3 α_2	401
			273.5 α_2	205
s+	69.57	325.5	325.4 α_1	$\underline{2}40$
			325.5 α_1	$\bar{3}32$
			325.7 α_1	$\bar{1}16$
s	69.77	327.1	327.0 α_2	$\underline{2}40$
			327.1 α_2	$\bar{3}32$
			327.3 α_2	$\bar{1}16$
m-s	69.86	327.8	327.9 α_1	420
			328.0 α_1	332
			328.2 α_1	116
s	70.06	329.5	329.5 α_2	420
			329.6 α_2	332
			329.8 α_2	116
s-	77.32	390.2	390.5 α_1	$044/\bar{4}04$
ss	77.54	392.1	392.4 α_2	$044/\bar{4}04$
ss	78.06	396.6	397.1 α_1	404
sss	78.29	398.5	399.0 α_2	

* mit 2x (a,b,c) indiziert

3.10. Diskussion der Ergebnisse

3.10.1. Allgemeines

Für Sauerstoffperowskite der Zusammensetzung $A_2^{II}B^{II}M^{VI}O_6$ ist wegen der großen Ladungsdifferenz zwischen den oktaedrisch koordinierten B^{II}- und M^{VI}-Ionen mi deren geordneten Verteilung (1:1 Ordnung) zu rechnen. Als ein Kriterium hierfür wird bei kubischen Verbindungen das Auftreten von Überstrukturreflexen mit h,k,l = u,u,u angesehen. Für die ebenfalls zu diskutierende rhombische bzw. monokline Gitterdeformation lauten für diese charakteristischen Reflexe die Bedingungen h,k,l = g,u,u ; u,g,u.

Hinweise auf die zu erwartende Gittersymmetrie liefert der für geordnete Perowskite modifizierte Goldschmidtsche Toleranzfaktor

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}\cdot\left(\frac{r_B + r_M}{2} + r_O\right)}$$

Eine kubische Gittersymmetrie ist für $0.88 \leq t \leq 1.00$ zu erwarten. Für kleinere t-Werte sollte das Gitter z.B. rhombisch deformiert sein, für größere ist mit dem Auftreten von hexagonalen Stapelvarianten zu rechnen.

Zur Ermittlung von t fanden für die B^{II}- und M^{VI}-Ionen in der K.Z. 6 die Radien von SHANNON [14] Verwendung. Für Ba^{2+} und Sr^{2+} mit der Koordinationszahl 12 wurden dagegen nicht die entsprechenden SHANNON-Radien eingesetzt, da die damit errechneten Toleranzfaktoren sehr hoch liegen und der Anschluß an die bisher gebräuchliche Skala verloren geht. Um eine Vergleichbarkeit der Werte zu gewährleisten, wurde deshalb die früher übliche Rechenweise (Berücksichtigung einer Radienvergrößerung von 6 % gegenüber den Radien für die K.Z.6) beibehalten. Die an ausgewählten Vertretern der hier untersuchten Systeme berechneten Werte sind in Tabelle 16 zusammengestellt. Sie werden

in die folgende Betrachtung der einzelnen Systeme mit einbezogen.

Ein Beweis dafür, daß in den vorliegenden Perowskiten alle Gitterplätze vollständig besetzt sind, liefern die Dichtemessungen. Wie die in den Tabellen 2, 3, 5, 7 - 11, 13 angegebenen Werte zeigen, trifft auf alle Verbindungen die Stöchiometrie A_2BMO_6 zu.

3.10.2. $Ba_2Zn_{1-x}Ca_xUO_6$ und $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xUO_6$

Entsprechend dem hohen Toleranzfaktor von 0.94 kristallisiert die reine Zn-Verbindung, Ba_2ZnUO_6, kubisch; Ba_2CaUO_6 (t = 0.88) und Ba_2CdUO_6 (t = 0.89) sind bereits rhombisch verzerrt. Im System $Ba_2Zn_{1-x}Ca_xUO_6$ ändert sich ausgehend von Ba_2ZnUO_6 schon für x = 0.5 -obwohl der Toleranzfaktor mit 0.91 noch eine kubische Struktur erwarten läßt - die Gittersymmetrie nach rhombisch. In der entsprechenden Cadmium-Reihe wird durchweg eine rhombische Verzerrung beobachtet. Für dieses System fällt auf, daß sich die Gitterkonstanten nicht linear ändern, sondern daß der MK mit x = 0.5 ($Ba_2Cd_{0.5}Ca_{0.5}UO_6$) eine ausgezeichnete Stellung einnimmt (s. unter 3.2.). Es handelt sich daher um keine ideale Mischkristallreihe.

3.10.3. $Ba_2Zn_{1-x}Cu_xUO_6$

Die beiden zweiwertigen Ionen Zn^{2+} (r = 0.74 Å; d^{10}) und Cu^{2+} (r = 0.73 Å; d^9) besitzen zwar fast gleiche Ionengröße, unterscheiden sich jedoch in ihrer Elektronenkonfiguration. Die Gittersymmetrie wird über einen weiten MK-Bereich durch den Jahn-Teller-Effekt des zweiwertigen

Tabelle 16 : Toleranzfaktoren

x	t
$Ba_2Zn_{1-x}Ca_xUO_6$:	
0	0.94
0.5	0.91
1.0	0.88
$Ba_2Cd_{1-x}Ca_xUO_6$:	
0	0.89
0.5	0.89
1.0	0.88
$Ba_2Zn_{1-x}Cu_xUO_6$:	
0	0.94
0.5	0.94
1.0	0.94
$Ba_2Cd_{1-x}Ca_xWO_6$:	
0	0.92
0.5	0.91
1.0	0.91
$Ba_2Cd_{1-x}Ca_xTeO_6$:	
0	0.93
0.5	0.92
1.0	0.92

x	t
$Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$:	
0	0.92
0.2	0.91
0.5	0.91
1.0	0.89
1.5	0.88
1.8	0.87
2.0	0.86
$Ba_{2-x}Sr_xCdTeO_6$:	
0	0.93
0.2	0.92
0.5	0.91
1.0	0.90
1.5	0.88
1.8	0.88
2.0	0.87
$Ba_{2-x}Sr_xZnWO_6$:	
0	0.97
0.5	0.95
1.0	0.94
1.5	0.92
2.0	0.91
$Ba_{2-x}Sr_xZnTeO_6$:	
0	0.98
0.5	0.96
1.0	0.95
1.5	0.93
2.0	0.91

Kupfers bestimmt: Für $x \geq 0.25$ ist das Gitter tetragonal verzerrt, wobei die Verzerrung mit x zunimmt (s. dazu Abb. 3 und Tab. 5). Aus dem Achsenverhältnis $c/a \cdot \sqrt{2} > 1$ kann auf eine ferrodistortive Ordnung des gestreckten CuO_6-Oktaeders geschlossen werden [15]. Die Verzerrung der CuO_6-Oktaeder geht aus der Analyse der diffusen Reflexionsspektren hervor (s. unter 5.3.). Dagegen ergeben die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen, daß die UO_6-Oktaeder in den Cu-haltigen Verbindungen nahezu undeformiert sind (s. unter 4.4.).

3.10.4. $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xWO_6$ und $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xTeO_6$

Die sechswertigen Ionen W^{VI} (r = 0.60 Å; d^0) und Te^{VI} (r = 0.56 Å; d^{10}) besitzen zwar eine sehr ähnliche Größe, wegen des etwas kleineren Te^{VI}-Radius ist jedoch zu erwarten, daß die Gitterabmessungen der Te^{VI}-Perowskite stets unter denjenigen der entsprechenden W^{VI}-Verbindungen liegen. Die experimentellen Ergebnisse zeigen jedoch den umgekehrten Effekt:

Ba_2CdWO_6 : $a = 8.33_9$ Å ; Ba_2CdTeO_6 : $2a = 8.34_7$ Å

Ba_2CaWO_6 : $a = 8.38_6$ Å ; Ba_2CaTeO_6 : $a = 8.39_1$ Å

Das gleiche trifft auch auf die entsprechenden Sr-Perowskite zu: Für die b- und c-Werte ist beim Übergang von W^{VI} zu Te^{VI} ein beträchtlicher Anstieg zu erkennen, während a leicht abnimmt.

Sr_2CdWO_6 :	Sr_2CdTeO_6 :
$a = 5.83_5$ Å	$a = 5.82_7$ Å
$b = 5.76_0$ Å	$b = 5.78_4$ Å
$c = 8.16_9$ Å	$c = 8.19_2$ Å
$V = 549.11$ Å^3	$V = 552.20$ Å^3

Für die vier Barium-Verbindungen fallen die Toleranzfaktoren in den Bereich zwischen 0.91 - 0.93, sodaß - in Übereinstimmung mit dem Experiment - eine kubische Gittersymmetrie zu erwarten ist.

Ein Vergleich der Systeme $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xWO_6$ und $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xTeO_6$ ergibt starke Unterschiede. Dieses ist überraschend, da sich die beiden Reihen $Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$ und $Ba_{2-x}Sr_xCdTeO_6$ weitgehend entsprechen. Während im System $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xTeO_6$ vollständige Mischbarkeit herrscht und die Gitterkonstanten in Abhängigkeit von x ein ideal Vegard'sches Verhalten zeigen, besteht in der entsprechenden Reihe mit W^{VI} - wenn überhaupt - nur beschränkte Mischbarkeit: Allein die Zelldimensionen des MK mit x = 0.75 liegen nahe bei der hypothetischen Vegard'schen Geraden (s. Abb. 4), während die Werte der einphasigen Präparate mit x = 0.1 und 0.9 hier von bereits abweichen. Im mittleren MK-Bereich enthalten die Reaktionsprodukte zwei Perowskitphasen mit sehr ähnlichen Gitterkonstanten wie die reine Cd- bzw. Ca-Verbindung. Nach den Faustregeln für Mischkristallbildung (Unterschied in den Gitterkonstanten der beiden reinen Komponenten < 5 % [16]) ist bei einem Δa zwischen den Werten von Ba_2CdWO_6 und Ba_2CaWO_6 von 0.6 % für das System $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xWO_6$ vollständige Mischbarkeit zu erwarten. Als mögliche Ursache für die Nichtmischbarkeit wäre allein die unterschiedliche Elektronkonfiguration von Cd^{2+} (d^{10}) und Ca^{2+}(d^0) anzuführen. Unklar bleibt dann jedoch, warum das entsprechende Te^{VI}- und U^{VI}-System vollständige Mischbarkeit zeigt.

In Ba_2CdTeO_6 sind die für eine 1:1 Ordnung charakteristischen Überstrukturreflexe nicht beobachtbar, da Cd^{2+} und Te^{6+} das gleiche Streuvermögen besitzen (s. unter 3.5.). Mit steigendem Einbau des weniger streuenden Ca^{2+} werden diese Interferenzen beobachtbar und ihre Intensität steigt an. Die Gitterkonstanten ändern sich mit x linear (s. Abb. 5); es liegt ein ideales MK-System vor.

Die drei hier untersuchten Reihen $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xM^{VI}O_6$ mit M^{VI} = U, W, Te zeigen damit ein unterschiedliches Verhalten:

$Ba_2Cd_{1-x}Ca_xUO_6$: nicht ideales MK-System

$Ba_2Cd_{1-x}Ca_xWO_6$: unvollständige Mischbarkeit

$Ba_2Cd_{1-x}Ca_xTeO_6$: ideales MK-System .

3.10.5. $Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$ und $Ba_{2-x}Sr_xCdTeO_6$

Aus der Veränderung der Toleranzfaktoren mit x (s. Tab. 16) ist für beide Systeme ein Übergang kubisch ⟶ rhombisch zu erwarten. In der W-Reihe wird er für x = 2.0 (t = 0.86) beobachtet, während x = 1.8 (t = 0.87) noch kubisch ist. Für das Te-System sind x = 1.8 (t = 0.88) und 2.0 (t = 0.87) bereits rhombisch, und der MK mit x = 1.5 (t = 0.88) kristallisiert noch kubisch. Damit stimmen für beide Systeme die experimentellen Befunde gut mit der empirischen Grenze für den Übergang kubisch ⟶ rhombisch überein.

Werden für beide Reihen die Änderungen der Zelldimensionen mit x betrachtet (vgl. Abb. 6 und 7), so ergeben sich Abweichungen von einem idealen MK-Verhalten: Der Ersatz des großen Ba^{2+} (r = 1.35 Å) durch das kleinere Sr^{2+} (r = 1.18 Å) führt zunächst nicht zu der erwarteten linearen Abnahme der Gitterkonstanten, dagegen ist auf der Sr-reichen Seite die Abnahme gegenüber der hypothetischen Vegard'schen Geraden deutlich stärker; im W-System führt dieser Effekt sogar zu einem Anstieg der Zellabmessungen zwischen x = 1.8 und 2.0 (x = 1.8: $a = 8.14_5$ Å; x = 2.0: $a\cdot\sqrt{2} = 8.25_1$ Å; $b\cdot\sqrt{2} = 8.14_5$ Å; $c = 8.16_9$ Å).

Für das System $Ba_{2-x}Sr_xCdTeO_6$ ist eine Betrachtung der Überstrukturreflexe aufschlußreich: Wegen des gleichen Streuvermögens von Cd^{2+} und Te^{6+} ist zu erwarten, daß im gesamten Bereich die für eine 1:1 Ordnung der oktaedrisch koordinierten Ionen charakteristischen Reflexe fehlen. Dieses trifft jedoch nur für $x \leq 0.5$ zu. Im MK mit $x = 1.0$ ($BaSrCdTeO_6$) werden die Interferenzen jedoch sichtbar. Für diese Zusammensetzung ist an eine Ordnung der zwölffach koordinierten Ionen, Ba^{2+} und Sr^{2+}, zu denken, die zu den gleichen Überstrukturreflexen führen sollte. Da die Linien jedoch auch für $x = 2.0$ (Sr_2CdTeO_6) sichtbar bleiben, kann nicht ausgeschlossen werden, daß das Auftreten dieser Reflexe mit einer Auslenkung der TeO_6-Oktaeder in Beziehung steht [17]; hierfür spricht, daß mit $x \geq 1.5$ weitere sehr schwache Interferenzen sichtbar werden (s. 3.7.).

3.10.6. $Ba_{2-x}Sr_xZnWO_6$

Nach der Größe der Toleranzfaktoren (s. Tab. 16) sind für das gesamte System kubische Kristallstrukturen zu erwarten. Das Experiment stimmt jedoch nur für $x \leq 1.0$ hier mit im Einklang. Die Sr-reicheren Perowskite mit $x = 1.5$ und 2.0 kristallisieren bereits rhombisch.

Die Zellabmessungen nehmen mit x linear ab, sodaß ideale Mischbarkeit vorliegt.

3.10.7. $Ba_{2-x}Sr_xZnTeO_6$

Der reine Ba-Perowskit, Ba_2ZnTeO_6, besitzt mit t = 0.98 von allen hier untersuchten Verbindungen den höchsten Toleranzfaktor. Die Gittersymmetrie ist bereits rhomboedrisch, es liegt eine hexagonale Stapelvariante vom 12 L-Typ [13, 18, 19] vor. Diese Struktur toleriert nur den Einbau kleiner Mengen an Sr^{2+}. Für größere Sr-Anteile erweisen sich die Reaktionsprodukte als stark von der Wahl der Ausgangssubstanzen sowie Darstellungsmethoden abhängig (s. unter 2.10.), sodaß eine vollständige Beschreibung des Systems als verfrüht erscheint.

4. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

4.1. Allgemeines

Die IR-Spektren wurden im Bereich 4000 - 250 cm^{-1}, die FIR-Spektren zwischen 700 und 30 cm^{-1} und die Raman-Spektren im Gebiet von 900 bis 50 cm^{-1} aufgenommen. Die Raman-Spektren wurden mit drei verschiedenen Geräten gemessen (s. unter 6.8.). Diese zeigten große Unterschiede im Auflösungsvermögen, sodaß z.T. größere Toleranzen gelten müssen. Für die Angleichung der IR- und FIR-Spektren siehe unter 6.6.. Die IR-Spektren sind in den jeweiligen Abbildungen stets bis $\leq$ 1000 cm^{-1} angegeben, bei höheren Frequenzen werden keine weiteren Absorptionen beobachtet. Die Frequenzlage der hier beobachteten Schwingungen stimmt - soweit dort behandelt - mit den Literaturangaben [9] überein.

Für die Bandenzuordnung wird das für Perowskite des Typs A_2BMO_6 bewährte Näherungsverfahren verwendet, zwischen den "inneren" Schwingungen der MO_6-Oktaeder und den "äußeren", den Gerüstschwingungen zu unterscheiden [4 , 9, 20-29].

Für die Symmetrie O_h sind folgende Schwingungen zu erwarten:

	MO_6-Schwingungen	Gitterschwingungen
ramanaktiv	$\nu_1(A_{1g})$;$\nu_2(E_g)$;$\nu_5(T_{2g})$	$T_1(T_{2g})$
IR-aktiv	ν_3 und ν_4 (beide T_{1u})	T_2 und T_3 (beide T_{1u})
inaktiv	$\nu_6(T_{2u})$	$R_1(T_{1g})$

Von diesen Frequenzen wird die symmetrische Valenzschwingung ν_2 nur bei niedrigen π-Bindungsanteilen in den M^{VI}-O-Bindungen beobachtet, hierfür stellen die Perowskite mit M^{VI} = Te Beispiele dar [4, 9, 20-22, 24, 27, 28]. Dagegen lassen sich für die U^{VI}- bzw. W^{VI}-Verbindungen keine ν_2 erkennen, was wegen der höheren π-Bindungsanteile in den M^{VI}-O-Bindungen zu erwarten ist.

Aus den Schwingungsbildern ergibt sich weiterhin, daß die Lage der beiden IR-aktiven Gitterschwingungen T_2 und T_3 in charakteristischer Weise von Masse und Ladung der Kationen abhängt, wobei die Frequenz der T_2 im wesentlichen auf die Besetzung der B- und diejenige von T_3 vorwiegend auf die der A-Plätze anspricht [28].
Mit zunehmender Ionenmasse bei gleicher Ladung der A- bzw. B-Ionen verschieben sich die T_2- und T_3-Frequenzen erwartungsgemäß nach niedrigeren Energien. Weiterhin zeigt sich, daß die Lage der T_2 daneben auch von der Natur der M-Ionen abhängt, wobei jedoch keine Beziehung zwischen Frequenzverschiebung und der Masse der M-Ionen besteht. Die Besetzungsart der A-Position hat dagegen keinen Einfluß auf die T_2. Substitutionen in B sind bei hinreichender Ladungs- bzw. Massendifferenz am Auftreten getrennter T_2-Frequenzen zu erkennen [20, 21].

Die Frequenz der T_3 ist außer durch die A-Ionen sowohl durch die Besetzung der B- als auch der M-Position zu beeinflussen.

Die Lage der ramanaktiven Gitterschwingung T_1 hängt ebenfalls von der Besetzung aller Teilgitter ab. Der Ersatz von Barium durch Strontium ist an einer starken Intensitätserniedrigung im T_1-Bereich erkennbar [2].

4.2. $Ba_2Zn_{1-x}Ca_xUO_6$

Die Bandenlagen aus den IR- FIR- und Raman-Spektren finden sich in Tabelle 17. Die Spektren sind ausschnittsweise in den Abbildungen 9 und 10 dargestellt.

ν_1: Die totalsymmetrische Valenzschwingung erscheint im gesamten MK-Bereich als Singulett, welches sich von $x = 0$ bis zu 1.0 um 20 cm^{-1} nach niedrigeren Frequenzen verschiebt. Mit Ausnahme von Ba_2ZnUO_6 und

Ba_2CaUO_6 erscheint die ν_1 als schwache Schulter im IR.

ν_3: Die Halbwertsbreite der asymmetrischen Valenzfrequenz nimmt von x = 0 nach x = 0.5 zu und für höhere Ca-Gehalte ($x \geq 0.75$) wieder ab. In der reinen Zink-Verbindung wird ein symmetrisches Singulett beobachtet, während die reine Ca-Verbindung Ba_2CaUO_6 eine leicht unsymmetrische Bande besitzt. Der Bandenschwerpunkt verschiebt sich mit x praktisch nicht.

ν_4/T_2-Bereich: Nur in der reinen Zn- bzw. Ca-Verbindung, Ba_2ZnUO_6 bzw. Ba_2CaUO_6, sind die ν_4- (290 + 270 cm^{-1} bzw. 300 cm^{-1}) und T_2-Schwingungen (180 cm^{-1} = T_2(Zn) und 250 cm^{-1} = T_2(Ca)) gut getrennt zu beobachten. Die Frequenzlage der Gitterschwingungen stimmt mit den Literaturangaben (T_2(Zn): [2, 6]; T_2(Ca): [20]) überein. In den MK (x = 0.25; 0.5 und 0.75) verschiebt sich der Schwerpunkt der ν_4 nach niedrigeren Frequenzen, sodaß es zu einer Überlagerung mit der T_2(Ca) kommt, und im ν_4/T_2(Ca)-Bereich eine strukturierte Bande erkennbar ist. Die T_2(Zn) läßt sich stets getrennt beobachten; sie verschiebt sich mit x nach niedrigeren Energien und nimmt entsprechend dem sinkenden Zn-Gehalt an Intensität ab.

ν_5: Die symmetrische Deformation erscheint mit x = 0 und 0.25 als Singulett. Für x = 0.5 wird daneben eine niederfrequente Schulter beobachtet. Ab $x \geq 0.75$ tritt eine Aufspaltung in drei Banden auf, die reine Ca-Verbindung, Ba_2CaUO_6, besitzt drei fast intensitätsgleiche Banden (Kronenform). Der Bandenschwerpunkt verschiebt sich mit x um ca. 10 cm^{-1} nach niedrigeren Energien.

T_1: Die ramanaktive Gitterschwingung wird im MK-Bereich von x = 0 bis 0.5 als Singulett beobachtet. Sie ist auf der Ca-reichen Seite zum Dublett (x = 0.75) bzw. zum Triplett (x = 1.0) aufgespalten.

T_3: Die von der Besetzung der A-Plätze stark abhängige T_3 wird in Ba_2CaUO_6 und Ba_2ZnUO_6 bei übereinstimmenden Frequenzen (115 cm^{-1}) beobachtet. Für die MK mit x = 0.25; 0.5; 0.75 und andere geordnete U^{VI}-Perowskite mit A = Ba ergibt sich mit 110 - 125 cm^{-1} der gleiche Frequenzbereich [2, 4, 6, 9, 20, 21].

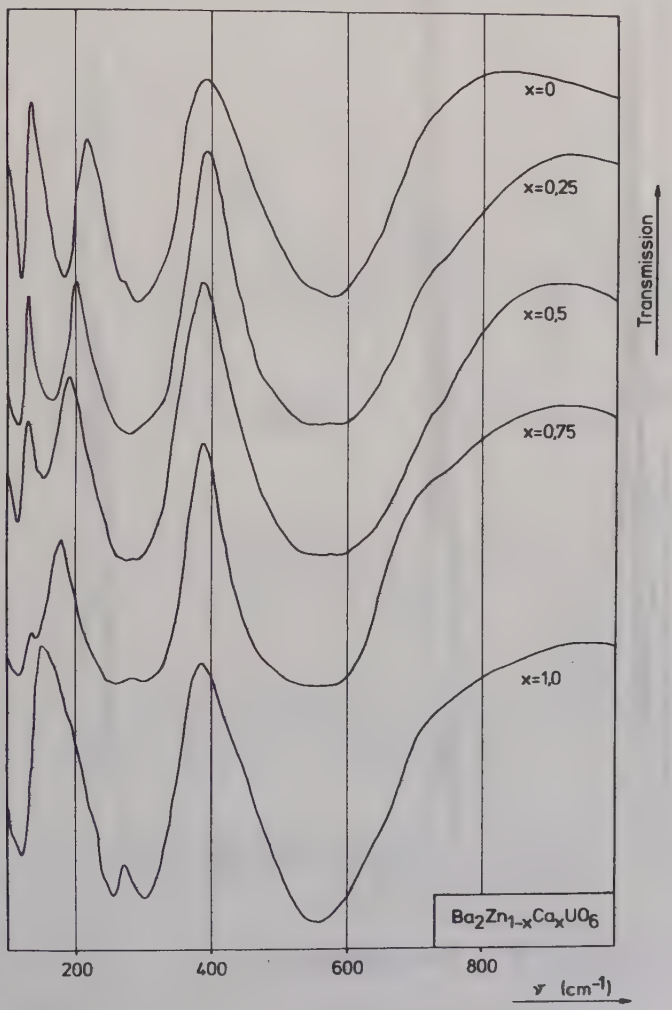

Abbildung 9 : IR- und FIR-Spektren

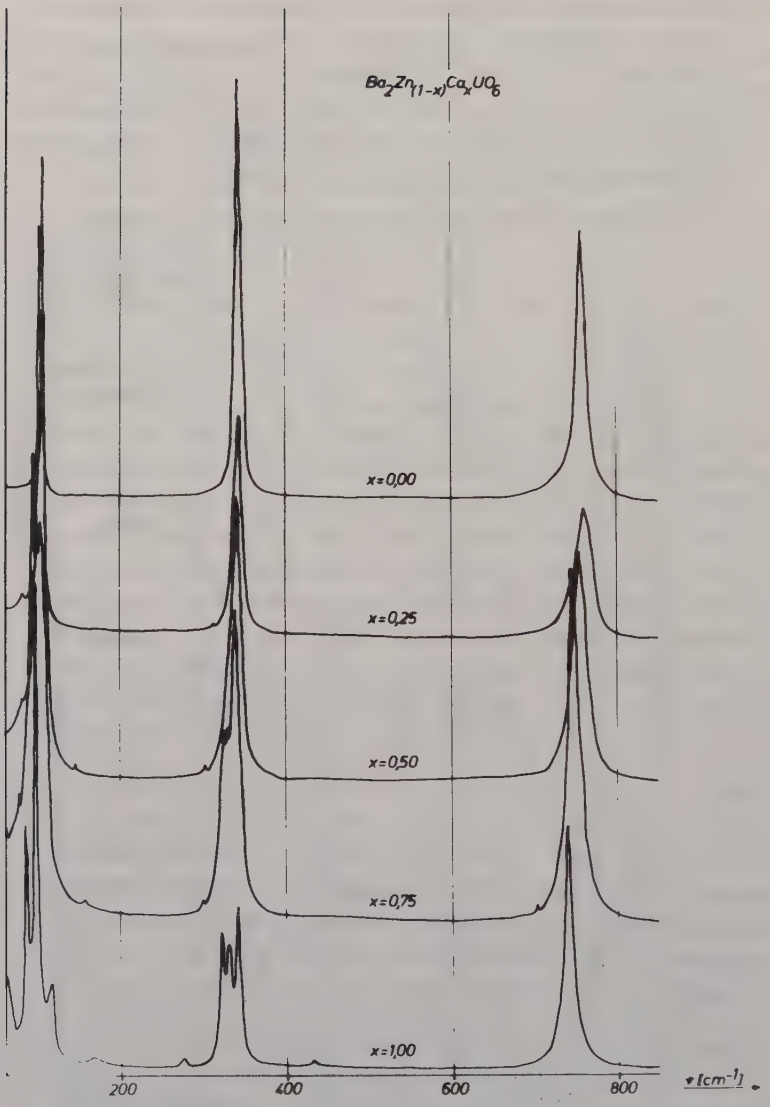

Abbildung 10 : Raman-Spektren

Tabelle 17 : Schwingungsspektren aus dem System $Ba_2Zn_{1-x}Ca_xUO_6$

x=0		0.25		0.5		0.75		1.0		Zuordnung
R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	
			Bandenlage [cm^{-1}]							
760s		760s	740sh	755s	740sh	746s	735sh	740s		ν_1
	580s		610sh		610sh		605sh		615m	ν_3
			580s		580s		585s		560s	
			550sh		560sh					
340s		343s		340s		339s		343s		ν_5
				330sh		330m-s		335s		
						325m-s		325s		
	290s		310sh		292s		297s		300s	ν_4
	270sh		280s b		276s b		b			
			264sh		262s		258s		250s	T_2(Ca)
	180s		164s		155m		142w			T_2(Zn)
	115s		116s		116s		116s		115s	T_3
102s-vs		105vs		104vs		102s-vs		117w		T_1
						94vs		100vs		
								87s		

vs = very strong; s = strong; m = medium; w = weak;
sh = shoulder; b = broad

4.3. $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xUO_6$

Die Bandenlagen aus den IR-, FIR- und Raman-Spektren finden sich in Tabelle 18. Die Spektren sind ausschnittsweise in den Abbildungen 11 und 12 dargestellt.

ν_1: Ebenso wie im entsprechenden Zn-System erscheint die totalsymmetrische Valenzschwingung im gesamten MK-Bereich als Singulett. Im Gegensatz zum System $Ba_2Zn_{1-x}Ca_xUO_6$ tritt hier aber keine systematische Frequenzverschiebung auf. Ein Vergleich mit der symmetrischen Deformation ν_5 ergibt mit x keine Intensitätsveränderungen.
Außer bei Ba_2CdUO_6 und Ba_2CaUO_6 erscheint die ν_1 als schwache Schulter im IR.

ν_3: In der reinen Cd-Verbindung ist die ν_3 ebenso wie in Ba_2CaUO_6 als leicht unsymmetrisches Singulett zu beobachten. Halbwertsbreite und Bandenschwerpunkt erweisen sich als praktisch unabhängig von x.

ν_4/T_2-Bereich: Die asymmetrische Deformation stellt bei der reinen Cd-Verbindung ein schlankes von der T_2(Cd) = 170 cm^{-1} um mehr als 100 cm^{-1} getrenntes Singulett bei 295 cm^{-1} dar. Im MK mit x = 0.5 lassen sich die T_2(Cd) = 157 cm^{-1}, die T_2(Ca) = 264 cm^{-1} sowie die ν_4 = 298 cm^{-1} getrennt erkennen. Im Vergleich zur reinen Cd- und Ca-Verbindung verschiebt sich für x = 0.5 die T_2(Cd) nur geringfügig nach niedrigeren und die T_2(Ca) nach höheren Energien.

ν_5: Die symmetrische Deformation ist in sämtlichen MK zum Triplett aufgespalten. D.h. die Entartung ist gegenüber der Symmetrie O_h: $\nu_5(T_{2g})$, vollständig aufgehoben. Mit steigendem x sind kleinere Intensitätsunterschiede zu verzeichnen. Gegenüber dem Spektrum von Ba_2CaUO_6 besitzen die drei ν_5-Komponenten im Ba_2CdUO_6 gleiche Intensität (vgl. Abb. 12). Der Bandenschwerpunkt verschiebt sich mit x um ca. 10 cm^{-1} nach höheren Energien.

T_1: Die ramanaktive Gitterschwingung wird bis $x \leq 0.25$ als Singulett beobachtet. Mit größerem Ca-Gehalt spaltet die Schwingung zu einem Triplett auf. Für die Symmetrie O_h gehören die T_1 und die ν_5 zur Rasse T_{2g}. Wie die Raman-Spektren des Systems $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xUO_6$ zeigen, ist eine Aufhebung der Entartung bei der ν_5 nicht notwendig mit einer entsprechenden Aufspaltung der T_1 verbunden: So erscheint die ν_5 im gesamten System als Triplett, die T_1 jedoch erst für $x \geq 0.5$.
Die T_1-Schwingung hat bei sämtlichen Spektren dieses Systems die größte Intensität.

T_3: Die niederfrequente IR-aktive Gitterschwingung verschiebt sich mit steigendem x unsystematisch: 115 cm^{-1} (Ba_2CdUO_6), 118 cm^{-1} ($Ba_2Cd_{0.5}Ca_{0.5}UO_6$) und 115 cm^{-1} (Ba_2CaUO_6).

In den Raman-Spektren sind sehr schwach einige weitere, nicht tabellierte, Frequenzen erkennbar, deren Herkunft ungeklärt ist.

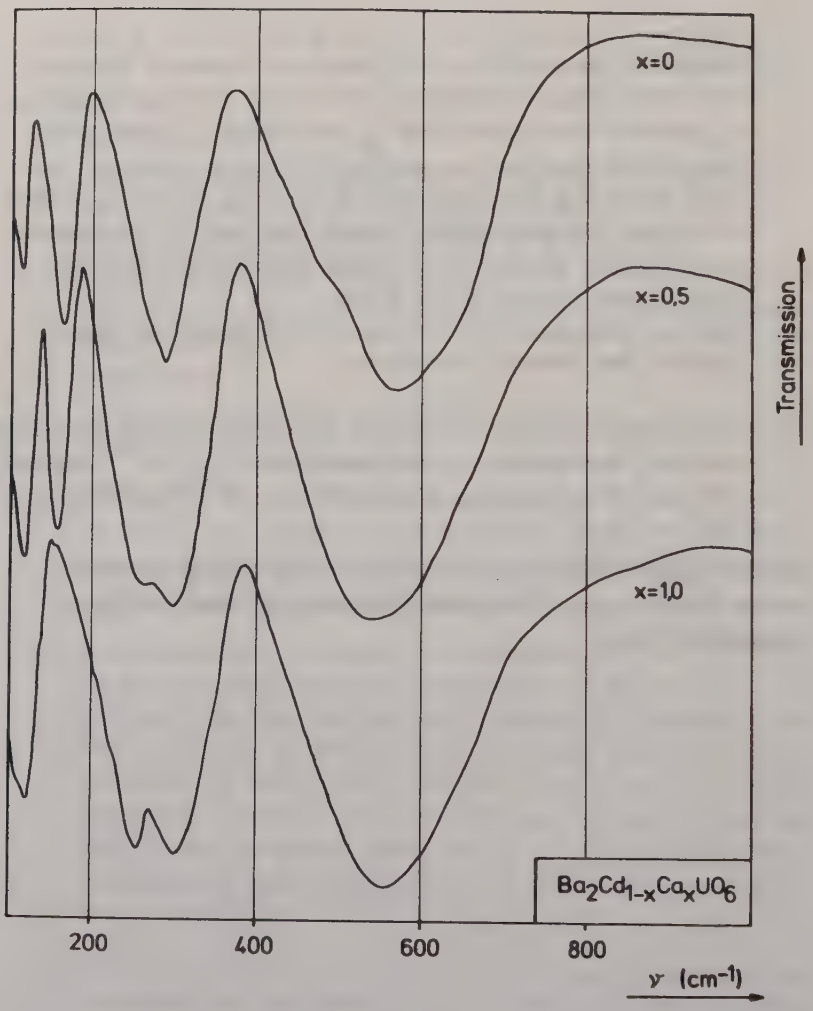

Abbildung 11 : IR- und FIR-Spektren

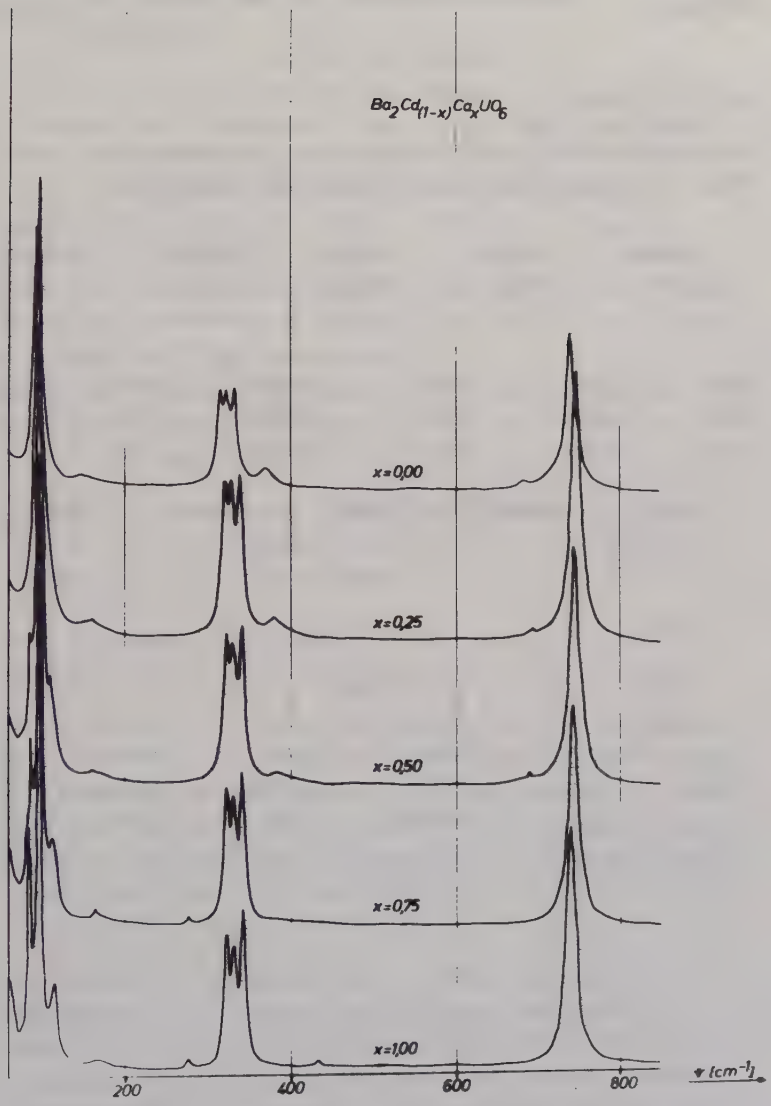

Abbildung 12 : Raman-Spektren

Tabelle 18 : Schwingungsspektren aus dem System $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xUO_6$

	Bandenlage [cm^{-1}]										
x=0		0.25		0.5		0.75		1.0		Zuordnung
R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	
740s		747s	735sh	745sh	740sh	742s	730sh	740s		ν_1
	630sh		625sh		630sh		620sh		615m	ν_3
	570s		560s		560s		555s		560s	
					520sh		520sh			
332s		338s		340s		340s		343s		ν_5
322s		327s		329s		330s		335s		
315s		318s		321s		321s		325s		
	295s		280s		298s		290s		300s	ν_4
					264s				250s	T_2(Ca)
	170s				157s					T_2(Cd)
	115s				118s				115s	T_3
				110sh		113w		117w		T_1
95vs		95vs		97vs		97vs		100vs		
				87sh		87s		87s		

4.4. $Ba_2Zn_{1-x}Cu_xUO_6$

Die Bandenlagen aus den IR-, FIR- und Raman-Spektren sind in Tabelle 19 angegeben. Die IR/FIR-Spektren zeigt ausschnittsweise die Abbildung 13.
Für die Auswertung der Spektren wurden die abgekühlten Präparate herangezogen; die Unterschiede gegenüber den abgeschreckten Verbindungen liegen im Bereich der Fehlergrenze. Die Raman-Spektren konnten nur für die Zn-reicheren Verbindungen mit $x \leq 0.25$ erhalten werden (auf eine graphische Wiedergabe wurde verzichtet).
Bei höheren Cu-Konzentrationen absorbieren die braunen Substanzen das Erregerlicht (sowohl 647.1 nm als auch 514.5 nm) und zeigen keinen Raman-Effekt.

ν_1: Die totalsymmetrische Valenzschwingung wird für $x = 0.25$ bis $x = 0.05$ als Singulett bei ca. 757 cm^{-1} beobachtet. Dieser Wert liegt nahe an dem für die reine Zn-Verbindung (760 cm^{-1}).
Mit Ausnahme von Ba_2ZnUO_6 ist im IR für alle Cu-haltigen Perowskite im ν_1-Bereich eine Schulter erkennbar.

ν_3: Die asymmetrische Valenzschwingung ist in den Präparaten mit $x = 0.5$ und 1.0 als leicht strukturierte Bande zu erkennen. Mit fallendem x verschwindet die Struktur, bis bei der reinen Zn-Verbindung nur noch eine Schwingung bei 580 cm^{-1} zu beobachten ist. Der Bandenschwerpunkt verschiebt sich mit x um ca. 15 cm^{-1} nach höheren Frequenzen.

ν_4: Die asymmetrische Deformation stellt für Ba_2CuUO_6 und die MK mit $x = 0.5$ und 0.25 ein unsymmetrisches Triplett dar. Mit $x \leq 0.10$ verschwindet die energiearme Triplettkomponente, es erscheint ein leicht unsymmetrisches Dublett. In der reinen Zn-Verbindung tritt die ν_4 als Singulett mit einer Schulter auf der energiearmen Flanke auf.

ν_5: Die symmetrische Deformation erscheint im Bereich x = 0 bis 0.25 als Singulett bei ca. 340 cm^{-1}. Mit steigendem x tritt eine leichte Verschiebung nach höheren Frequenzen auf. In allen Fällen hat die ν_5- eine höhere Intensität als die ν_1-Schwingung.

T_1: Die ramanaktive Gitterschwingung zeigt im Vergleich zur ν_1 und ν_5 die höchste Intensität. Die T_1 wird für $x \leq 0.25$ als schlankes Singulett beobachtet. Mit steigendem x tritt wie bei der ν_5 eine leichte Verschiebung nach höheren Frequenzen auf.

T_2: Die frequenzhöhere IR-aktive Gitterschwingung wird in Ba_2ZnUO_6 als Singulett bei 180 cm^{-1} beobachtet, für Ba_2CuUO_6 ist wegen der ähnlichen Masse des Kupfers (Cu: 63.54 ; Zn: 65.38) die T_2(Cu) in einem sehr ähnlichen Frequenzbereich zu erwarten. Im FIR-Spektrum ist in diesem Gebiet jedoch keine Schwingung beobachtbar, statt dessen erscheint ein intensiveres Dublett bei 156 und 225 cm^{-1} dessen Schwerpunkt mit 190 cm^{-1} in den gesuchten Frequenzbereich fällt. Dieses Dublett wird der T_2(Cu) zugeordnet. Die Aufspaltung der Gitterschwingung muß von dem Jahn-Teller-Effekt des zweiwertigen Kupfers herrühren. Wegen der starken Oktaederverzerrung werden im FIR-Spektrum die Schwingungen von zwei verschiedenen Cu-O-Bindungen sichtbar. Für diese Zuordnung spricht auch das FIR-Spektrum des MK mit x = 0.5: Die Dublettkomponenten sind hier mit 162 und 206 cm^{-1} näher zusammengerückt, was wegen des Rückgangs der Jahn-Teller-Deformation (s. unter 5.3.) auch zu erwarten ist.

T_3: Die energieärmere IR-aktive Gitterschwingung ist im gesamten MK-Bereich als schlankes Singulett bei 117 cm^{-1} zu erkennen. Es wird mit x keine Verschiebung der T_3-Schwingung beobachtet.

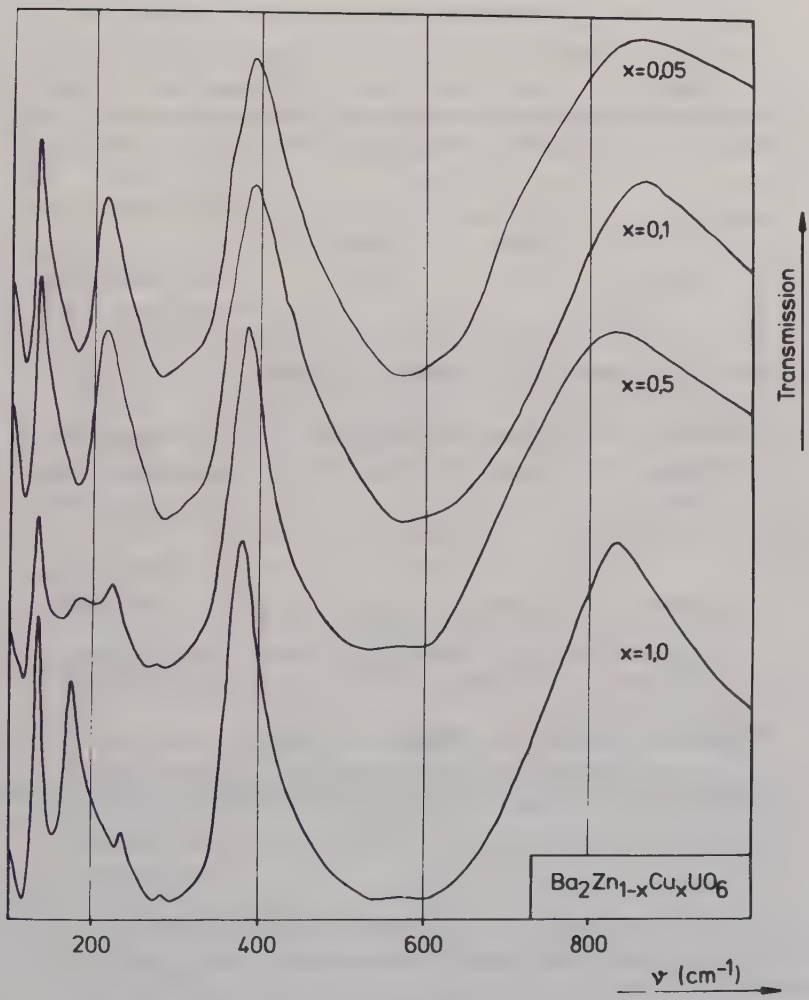

Abbildung 13 : IR- und FIR-Spektren

Tabelle 19 : Schwingungsspektren aus dem System $Ba_2Zn_{1-x}Cu_xUO_6$

	Bandenlage [cm^{-1}]								
x=0		0.05		0.1		0.25		0.5	1.0	Zuordnung
R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	IR	IR	
760s		756s	760sh	758s	760sh	755m	770sh	760sh	770sh	ν_1
			665sh		675sh		660sh	665sh	660sh	ν_3
			621s		614s					
	580s		571s		574s		575s	589s	596s	
							545s	536s	545s	
340s		341s		343s		344m				ν_5
			324sh		323sh		330sh	330sh	335sh	ν_4
	290s		283s		285s		290s	289s	296s	
	270sh						270s	267s	274s	
								206w	225m	T_2
	180s		176s		177s			162w	156m	
	115s		117s		117s			116s	117s	T_3
102s-vs		101vs		104vs		105m				T_1

4.5. $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xTeO_6$

Die Bandenlagen aus den IR-, FIR- und Raman-Spektren finden sich in Tabelle 20. Die IR/FIR-Spektren sind ausschnittsweise in Abbildung 14 dargestellt. Mit Ausnahme von x = 0 und 0.25 konnte wegen starken Lumineszenzschwingungen keine Raman-Spektren erhalten werden. Das Spektrum von Ba_2CdTeO_6 findet sich in Abbildung 18. Ein nach anderen Darstellungsmethoden erhaltenes Ba_2CaTeO_6 [9] zeigt praktisch keine Lumineszenz, diese wurden in Tabelle 20 aufgenommen.

ν_1: Die totalsymmetrische Valenzschwingung ließ sich für Ba_2CdTeO_6 als schlecht aufgespaltenes Dublett mit 747 cm^{-1} und 728 cm^{-1}sh und für x = 0.25 als breites Singulett bei 747 cm^{-1} beobachten. In der Literatur [18] wird die ν_1 für Ba_2CdTeO_6 bei 745 cm^{-1} beschrieben.
Für x = 0 und 0.25 erscheint die ν_1 als schwache Schulter im IR; mit x ≥ 0.5 dagegen nicht.

ν_2: In der reinen Cd-Verbindung wird ein leicht unsymmetrisches Singulett beobachtet. Für den MK mit x = 0.25 erscheint eine breite Bande bei ca. 570 cm^{-1}.

ν_3: In Ba_2CdTeO_6 ist die IR-aktive ν_3 als ein symmetrisches Singulett zu beobachten. Mit x wird die ν_3-Schwingung breiter, d.h. die Halbwertsbreite nimmt zu, und der Bandenschwerpunkt verschiebt sich nach höheren Frequenzen.

ν_4: Die asymmetrische Deformation stellt bei der Verbindung Ba_2CdTeO_6 eine strukturierte Bande mit Schwerpunkt bei 368 cm^{-1} dar. Für x = 0.5 und 1.0 verschwindet die Struktur und es wird ein verbreitertes Singulett gefunden (vgl. Abb. 14). Mit steigendem x verschiebt sich der Bandenschwerpunkt um 36 cm^{-1} nach höheren Frequenzen. Die Halbwertsbreite bleibt im gesamten MK-Bereich konstant.

ν_5: Die symmetrische Deformation erscheint in Ba_2CdTeO_6 als symmetrisches Singulett bei 387 cm^{-1}. Für x = 0.25 läßt sich eine Aufspaltung in ein Dublett und eine Verschiebung der Bande nach größeren Frequenzen erkennen.

T_1: Die ramanaktive Gitterschwingung wird in Ba_2CdTeO_6 sowie für x = 0.25 als symmetrisches Singulett beobachtet. Im Spektrum von x = 0.5 ist einzig die T_1 bei 109 cm^{-1} erkennbar. Damit tritt praktisch keine Frequenzverschiebung gegenüber x = 1 auf; alle Werte liegen bei $\sim$ 110 cm^{-1}.

T_2: Die frequenzhöhere IR-aktive Gitterschwingung läßt sich im gesamten MK-Bereich hervorragend verfolgen. In Ba_2CdTeO_6 wird ein leicht unsymmetrisches Singulett bei 172 cm^{-1} gefunden, diese Schwingung liegt nahe bei dem Wert für die T_2(Cd) in Ba_2CdUO_6 (164 cm^{-1}) und Ba_2CdWO_6 (170 cm^{-1}). Für x = 0.5 liegen die T_2(Cd) und T_2(Ca) sowohl voneinander als auch von der ν_4 getrennt und ungekoppelt vor. Die T_2(Cd)-Frequenz hat praktisch denselben Wert wie für x = 0, die T_2(Ca) steht in guter Übereinstimmung mit dem Wert für x = 1.0, d.h. die Lage der T_2(Cd) bzw. T_2(Ca) ist unabhängig von der Zusammensetzung. In Ba_2CaTeO_6 wird die T_2(Ca) mit einer Frequenz von 275 cm^{-1} gefunden. Dieser Wert liegt nahe bei der T_2(Ca) im Wolfram-System (274 cm^{-1}). Die Ursache für die gute Auflösung im T_2-Bereich liegt darin, daß die Differenz zwischen ν_4 und T_2 beim Ba_2CaTeO_6 ca. 140 cm^{-1} beträgt, im Gegensatz dazu ist beim Ba_2CaWO_6 der Unterschied nur ca. 50 cm^{-1}.

T_3: Die energieärmere IR-aktive Gitterschwingung tritt im System $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xTeO_6$ als schlanke symmetrische Bande auf. Die Werte steigen nur wenig von 126 cm^{-1} (x = 0) auf 132 cm^{-1} (x = 1.0).

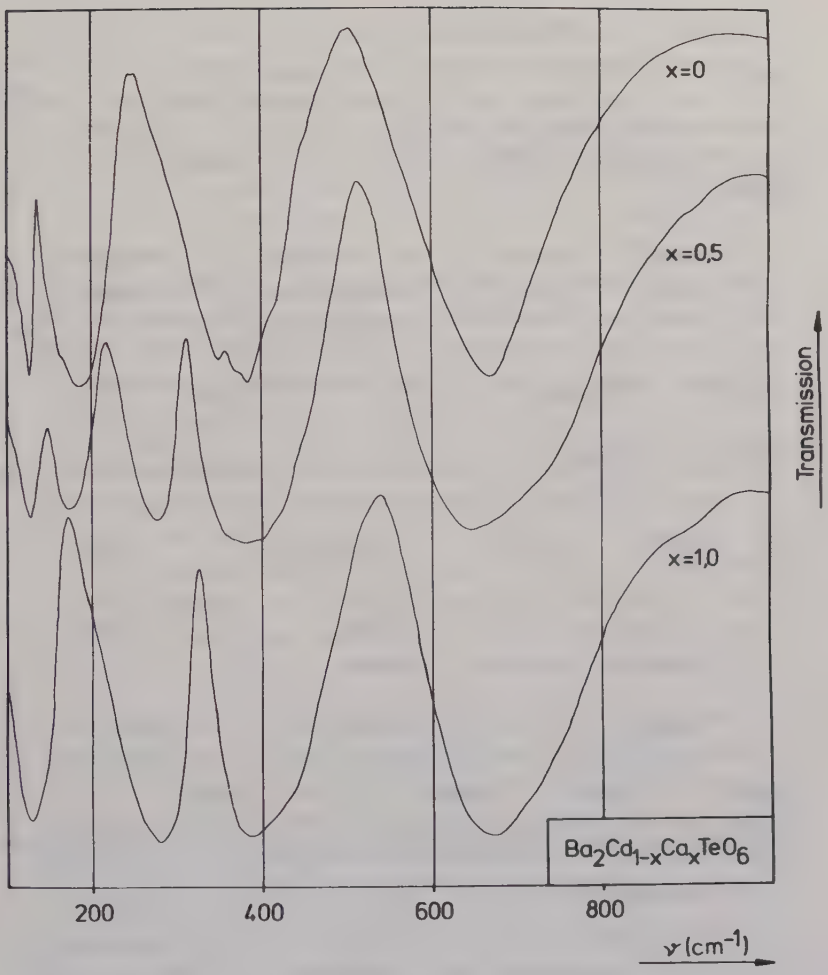

Abbildung 14 : IR- und FIR-Spektren

Tabelle 20 : Schwingungsspektren aus dem System $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xTeO_6$

	Bandenlage [cm^{-1}]								
x=0		0.25		0.5		0.75	1.0		Zuord-
R	IR	R	IR	R	IR	IR	R[9]	IR	nung
747s	760sh	747s	760sh				748s		ν_1
728sh									
	705sh		705sh			715sh		715sh	ν_3
	665s		675s		675s	675s		680s	
					640sh	635sh			
560m,b		570m,b					610m		ν_2
387w		405w					409w		ν_5
		396w							
	368[a]		375s[a]		388s[a]	385s[a]		395s[a]	ν_4
					270s			275s	T_2(Ca)
	172s				176s				T_2(Cd)
	126s				127s			132s	T_3
113s		114s		109s			111s		T_1

a) Schwerpunkt

4.6 $Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$

Die Bandenlagen aus den IR-, FIR- und Raman-Spektren finden sich in Tabelle 21. Die Spektren sind ausschnittsweise in den Abbildungen 15 und 16 dargestellt.

ν_1: Die totalsymmetrische Valenzschwingung erscheint im gesamten MK-Bereich als Singulett. Sie verschiebt sich von x = 0 bis zu 2.0 um ca. 20 cm^{-1} nach niedrigeren Frequenzen. Ein Vergleich mit der symmetrischen Deformation ν_5 läßt mit x Intensitätsveränderungen erkennen. Mit steigendem x nimmt die ν_1-Intensität zu, sodaß sie für Sr_2CdWO_6 die intensivste ramanaktive Schwingung ist. In sämtlichen Verbindungen tritt die ν_1 als schwache Schulter im IR auf.

ν_3: Die asymmetrische Valenzschwingung ist in der reinen Ba-Verbindung als unsymmetrisches Dublett mit einer Schulter auf der energiereichen Flanke zu erkennen. Mit x sind Intensitätsänderungen im energieärmeren Bereich erkennbar, der Bandenschwerpunkt verschiebt sich um ca. 10 cm^{-1} nach niedrigeren Frequenzen. Die Halbwertsbreite bleibt im gesamten MK-Bereich konstant.

ν_4: Die asymmetrische Deformation wird in der reinen Ba-Verbindung als breites symmetrisches Triplett beobachtet. Mit x nimmt die Halbwertsbreite zu, auf der energiearmen und -reichen Flanke wird jeweils eine Schulter erkennbar. Der Schwerpunkt verschiebt sich im Gegensatz zu ν_3 um ca. 15 cm^{-1} nach höheren Frequenzen.

ν_5: Die symmetrische Deformation erscheint in dem System $Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$ als Singulett. Mit Einbau von Sr^{2+} deuten sich auf der energiearmen und -reichen Flanke jeweils Schultern an, diese sind nicht tabelliert. Auf der Abbildung 16 sind die Schultern nicht deutlich erkennbar, da die Spektren umgezeichnet wurden. Der Bandenschwerpunkt verschiebt sich mit x um ca. 30 cm^{-1} nach höheren Energien.

T_1: Die ramanaktive Gitterschwingung wird in Ba_2CdWO_6 als symmetrisch schlankes Singulett beobachtet. Mit steigendem x sind sehr starke Intensitätsänderungen zu erkennen: Für x = 0 ist die T_1 die intensivste ramanaktive Schwingung, dagegen besitzt die T_1 für x = 2.0 nur noch etwa 20 % der Intensität von ν_1. Mit steigendem Sr-Gehalt ist eine Aufspaltung zu einem Multiplett erkennbar. Der Bandenschwerpunkt verschiebt sich nach höheren Frequenzen.

T_2: Die frequenzhöhere IR-aktive Gitterschwingung, deren Lage von Ladung und Masse der B-Ionen abhängt, erscheint innerhalb der MK-Reihe mit Schwerpunkt bei ~ 170 cm^{-1}. In der reinen Sr-Verbindung ist die T_2(Cd) zum Dublett aufgespalten (s. hierzu bei T_3).

T_3: Auf die Lage der energieärmeren IR-aktiven Gitterschwingung hat die Besetzung der A-Plätze einen entscheidenden Einfluß. Für Ba_2CdWO_6 wird T_3 bei 116 cm^{-1} beobachtet. Für x = 1.0 erscheint die T_3 mit Schwerpunkt bei 120 cm^{-1}. In der reinen Sr-Verbindung Sr_2CdWO_6 hat sich die T_3 nach 129 cm^{-1} verschoben. Diese Frequenz sollte für Sr^{2+} auf A-Plätzen charakteristisch sein; wegen der engen Nachbarschaft zur T_2(Cd) - die Lagedifferenz beträgt nur ca. 40 cm^{-1} - sind Kopplungen beider Schwingungen jedoch nicht auszuschließen. Der gleiche Effekt wird im entsprechenden Te-System beobachtet (s. unter 4.7.).
In den Raman-Spektren von x = 1.8 und 2.0 ist bei ~ 245 cm^{-1} eine zusätzliche schwache Bande erkennbar, die nicht eindeutig zugeordnet werden kann.

Tabelle 21 : Schwingsspektren[a] aus dem System $Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$

	Bandenlage [cm^{-1}]													
x=0		0.2		0.5		1.0		1.5		1.8		2.0		Zuord-
R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	nung
846m	815sh	846m	830sh	840s	825sh	840vs	820sh	830s	815sh	826s	815sh	823vs	810sh	ν_1
	665sh		660sh		660sh		660sh		660sh		655sh		655sh	ν_3
	615s		630s		630s		625s		625s		610s		610s	
	570s		570sh		565sh		555sh		555sh		550sh		555sh	
406m		408m		415s		427s		431s		440s		437s		ν_5
							420sh						432sh	ν_4
	360s						362s				370sh		375s	
	315s		325s		340s		323s		330s		325s		328s	
	276s						310s						288s	
							264sh						254sh	
										247vw		246w		
	170s						173m						182m	T_2
													161s	
	116s						120w						129w	T_3
105vs		107s		109vs		123m		122m		166vw		171w		T_1
										147w		151w		
										132w		127w		
										110w		108w		
												99w		

[a] Raman-Spektren stammen von verschiedenen Geräten (s. 6.8.)

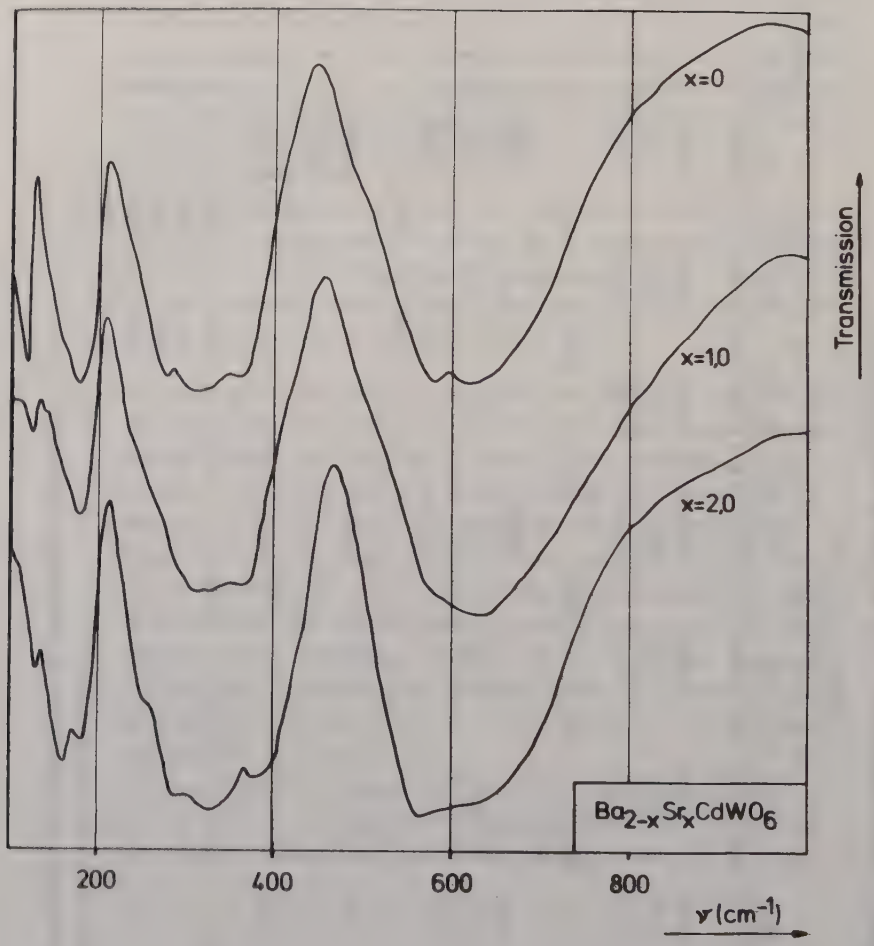

Abbildung 15 : IR- und FIR-Spektren

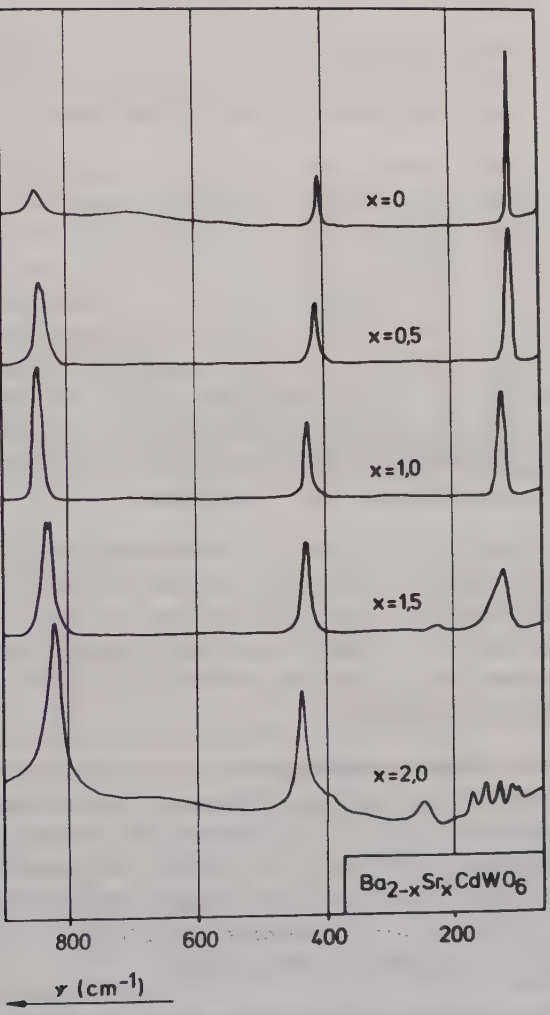

Abbildung 16 : Raman-Spektren

4.7. $Ba_{2-x}Sr_xCdTeO_6$

Die Bandenlagen aus den IR-, FIR- und Raman-Spektren finden sich in Tabelle 22. Die Spektren sind ausschnittsweise in den Abbildungen 17 und 18 dargestellt.

ν_1: Die totalsymmetrische Valenzschwingung wird für Ba_2CdTeO_6 als schlecht aufgespaltenes Dublett (747 cm^{-1} mit Schulter bei 728 cm^{-1}) beobachtet. Bereits für x = 0.5 verschwindet diese Schulter und die Bande erscheint bis x = 1.8 als Singulett. In der reinen Sr-Verbindung wird auf der energiereichen Flanke eine Schulter bei 755 cm^{-1} sichtbar. Von den ramanaktiven Schwingungen ist die ν_1 die stärkste Bande. Mit x ist keine systematische Verschiebung erkennbar. Die ν_1 wird im System $Ba_{2-x}Sr_xCdTeO_6$ mit Ausnahme von x = 0.2 und 1.8 als schwache Schulter im IR gefunden.

ν_2: Die zweifach entartete, symmetrische Valenzschwingung ist im gesamten System als Singulett bei ca. 560 cm^{-1} beobachtbar. Sie besitzt für die reine Ba-Verbindung eine leicht unsymmetrische energiearme Flanke. Die Intensität der ν_2 ist im gesamten System etwa halb so groß wie für die ν_1.

ν_3: In der reinen Ba-Verbindung ist die IR-aktive ν_3 als ein verbreitertes wenig unsymmetrisches Singulett zu beobachten. Mit $x \geq 0.5$ gewinnt die höherfrequente Komponente an Intensität, sodaß eine Dublettstruktur erkennbar wird. Mit x verschiebt sich der Bandenschwerpunkt nicht. Die Bandbreite ist für x = 0 und 1.0 größer als für die reine Sr-Verbindung.

ν_4: Die asymmetrische Deformation wird im gesamten MK- Bereich als breite strukturierte Bande beobachtet. Der Bandenschwerpunkt verschiebt sich mit x um 34 cm^{-1} nach höheren Energien, außerdem nimmt in gleicher Richtung die Bandbreite leicht zu.

ν_5: Die symmetrische Deformation ist in der reinen Ba-Verbindung als symmetrisches Singulett zu beobachten. Mit Einbau von Sr^{2+} nimmt die Bandenstrukturierung zu; für x = 1.8 und 2.0 ist ein Triplett erkennbar. Der Bandenschwerpunkt verschiebt sich mit x um 46 cm^{-1} nach höheren Energien.

T_1: Die ramanaktive Gitterschwingung wird in Ba_2CdTeO_6 als symmetrisch schlankes Singulett beobachtet. Wie im System $Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$ sind auch bei der Te^{VI}-Reihe mit x sehr starke Intensitätsänderungen zu erkennen. Für x = 0 ist die T_1 die intensivste ramanaktive Schwingung, dagegen besitzt die T_1 für x = 2.0 nur noch etwa 5 % der Intensität von der ν_1. Mit steigendem Sr-Gehalt ist weiterhin eine starke Bandenaufspaltung erkennbar. Der Schwerpunkt verschiebt sich mit steigendem Sr-Gehalt um ca. 20 cm^{-1} nach höheren Frequenzen.

T_2: Die frequenzhöhere IR-aktive Gitterschwingung wird in der reinen Ba-Verbindung als leicht strukturiertes Singulett bei 172 cm^{-1} gefunden. Mit steigendem Sr-Gehalt verschiebt sich der Bandenschwerpunkt um 10 cm^{-1} nach höheren Energien.
In der reinen Sr-Verbindung erscheint die T_2(Cd) ebenso wie in Sr_2CdWO_6 als Dublett. Genauso wie dort sind Kopplungen mit der T_3(Sr) nicht auszuschließen (s. unter 4.6.).

T_3: Da mit steigendem x der Ba-Gehalt ab- bzw. der Sr-Anteil zunimmt, sollte eine Lageabhängigkeit der T_3 mit x zu erkennen sein. Für die reine Ba-Verbindung wird T_3 bei 126 cm^{-1} beobachtet; x = 1.0 gibt eine T_3 bei 130 cm^{-1}. Für die reine Sr-Verbindung wird die T_3 bei 140 cm^{-1} gefunden. Diese Frequenz von T_3 sollte für Sr^{2+} auf A-Plätzen charakteristisch sein. Die Werte entsprechenden W^{VI}- und U^{VI}-Verbindungen lauten für Sr_2CdWO_6: 129 cm^{-1}, und für Sr_2CdUO_6: 130 cm^{-1}. Der Te^{VI}-Perowskit zeigt damit die höchste T_3-Frequenz.

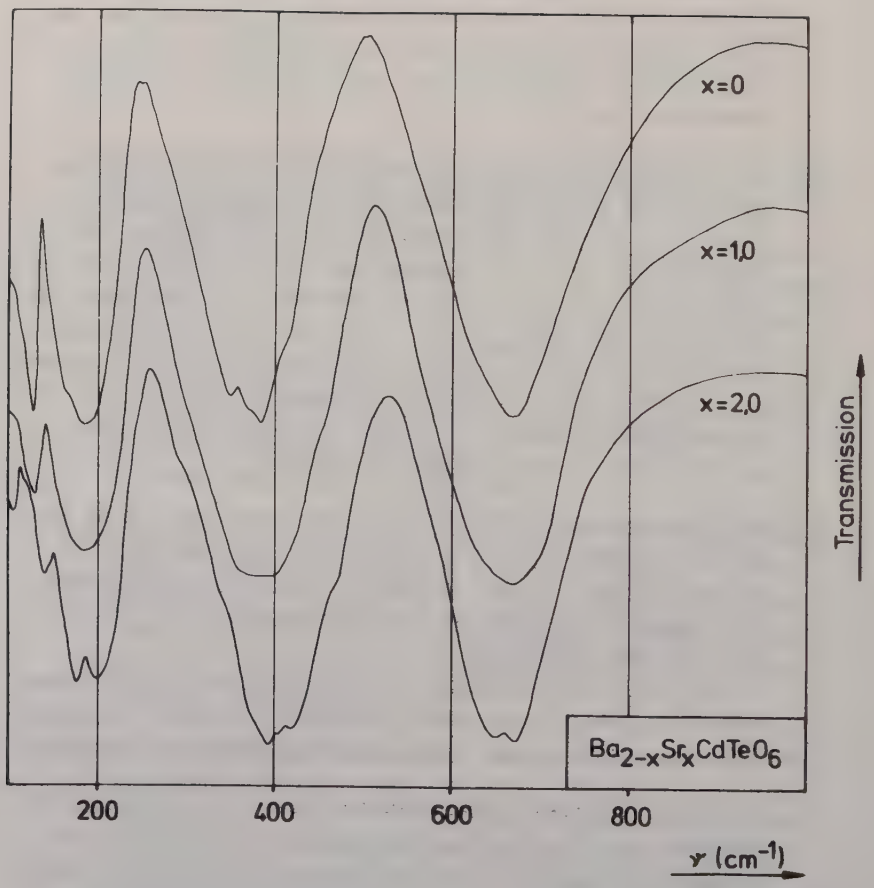

Abbildung 17 : IR- und FIR-Spektren

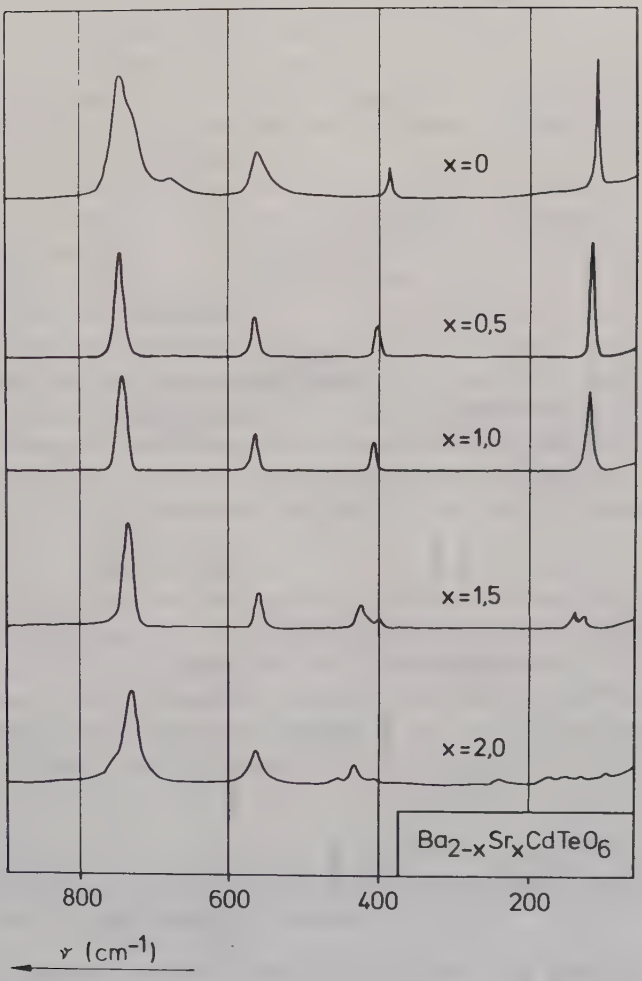

Abbildung 18 : Raman-Spektren

Tabelle 22 : Schwingungsspektren [a] aus dem System $Ba_{2-x}Sr_xCdTeO_6$

	Bandenlage [cm^{-1}]												
x=0		0.2		0.5		1.0		1.5		1.8		2.0		Zuordnung
R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	
												755sh		
747s	760sh	745vs		746s	785sh	743s	775sh	736vs	765sh	733vs		731s	735sh	ν_1
728sh														
	705sh		695sh		690s		685s		680s		685s		675s	ν_3
	665s		665s		665s		665s		660s		665s		655s	
560m,b		560s		566w		566m		561s		563s		566m		ν_2
387w		386m		402w		408w		423m		450vw		456vw		ν_5
								400w		428w		433w		
										403vw		408vw		
	380s		390s		390s		400s		400s		410s		420s	ν_4
	349s		350s		375s		374s		385s		395s		403s	
							358s		370s		375s		394s	
	172s						187s						200s	T_2(Cd)
													167s	
	126s						130m						140m	T_3
113s		109s		127m		122m		139w		167w		164vw		T_1
								125w		140w		153vw		
										128w		132vw		
												110vw		

[a] Raman-Spektren stammen von verschiedenen Geräten (s. 6.8.)

4.8. $Ba_{2-x}Sr_xZnWO_6$

Die Bandenlagen aus den IR-, FIR- und Raman-Spektren finden sich in Tabelle 23. Die Spektren sind ausschnittsweise in den Abbildungen 19 und 20 dargestellt. Das Raman-Spektrum von Sr_2ZnWO_6 wurde mit einem anderen Gerät als für $x \leq 1.5$ aufgenommen, zwischen den Bandenlagen sind leichtere Verschiebungen zu erkennen.

ν_1: Die totalsymmetrische Valenzschwingung erscheint im gesamten MK-Bereich als Singulett. Die Schwingung verschiebt sich mit steigendem Sr-Gehalt bis zu $x = 1.5$ nach höheren Energien. In Sr_2ZnWO_6 liegt die ν_1 bei kleineren Frequenzen als für $x = 1.5$ (dieser Effekt ist vermutlich apparatebedingt s.o.). Im Vergleich zur symmetrischen Deformation sind mit x Intensitätsänderungen zu erkennen: Mit steigendem x nimmt die ν_1-Intensität zu; für $x = 2.0$ ist sie die intensivste ramanaktive Schwingung. Im IR läßt sich die ν_1 im gesamten System als schwache Schulter beobachten.

ν_3: Die asymmetrische Valenzschwingung ist in der reinen Ba-Verbindung als breite unsymmetrische Bande mit Schultern auf den energiearmen und -reichen Flanken zu erkennen. Mit x nimmt die Symmetrie ab und der Bandenschwerpunkt verschiebt sich um ca. 40 cm^{-1} nach höheren Frequenzen. Weiter steigt die Halbwertsbreite mit steigendem Sr-Gehalt.

ν_4: Die asymmetrische Deformation erscheint als breite Bande. Mit x verschiebt sich der Bandenschwerpunkt um ca. 10 cm^{-1} nach höheren Frequenzen.

ν_5: Die symmetrische Deformation wird von $x = 0$ bis 1.5 als schlankes Singulett beobachtet. Die reine Sr-Verbindung -deren Spektrum mit einem empfindlicheren Gerät aufgenommen wurde - zeigt eine Aufspaltung zum Triplett. Zwischen $x = 0$ und 1.5 verschiebt sich der Bandenschwerpunkt leicht nach höheren Energien. Für Sr_2ZnWO_6 wird eine

vermutlich apparatebedingte Verschiebung(s.o.) nach kleineren Frequenzen beobachtet.

T_1: Die ramanaktive Gitterschwingung erscheint ebenso wie die ν_5 von x = 0 bis x = 1.5 als schlankes Singulett. In Sr_2ZnWO_6 ist dagegen eine Aufspaltung zu einem Triplett zu erkennen. Wie bei den Systemen $Ba_{2-x}Sr_xCdM^{VI}O_6$ mit M^{VI} = W, Te sind auch hier Intensitätsänderungen festzustellen, die aber in der Zn-Reihe nicht ganz so stark sind. Für x = 0 ist die T_1 die intensivste ramanaktive Schwingung, dagegen hat die T_1 für x = 2.0 nur etwa die halbe Intensität der ν_1.

T_2/T_3-Bereich: Die frequenzhöhere IR-aktive Gitterschwingung T_2 erscheint im gesamten MK-Bereich im Gebiet von 188 bis 195 cm^{-1}, diese Gitterschwingung ist für das Zink-Ion auf B-Plätzen charakteristisch (in Ba_2ZnUO_6 liegt die T_2(Zn) bei 180 cm^{-1}, in Ba_2ZnTeO_6 (s.4.9.1.) bei 195 cm^{-1}). Bei der reinen Ba-Verbindung ist die T_2 von der energieärmeren T_3 unvollständig getrennt, was eventuell auf eine Kopplung beider Schwingungen zurückzuführen ist. Gegen diese Deutung sprechen jedoch die Beobachtungen für x = 1.0 und 2.0 . Für beide Verbindungen werden die T_2 und T_3 getrennt beobachtet, obwohl sich die T_3 mit wachsendem Sr-Gehalt nach höheren Frequenzen verschiebt, sodaß die Bedingungen für Kopplung zwischen T_2 und T_3 mit x günstiger werden.

In den Raman-Spektren mit x = 0.5; 1.0 und 1.5 ist bei $\sim$ 245 cm^{-1} eine schwache Bande erkennbar. Da sie für x = 0 und 2.0 fehlt ist ihr Auftreten vermutlich apparatebedingt.

Tabelle 23 : Schwingungsspektren aus dem System $Ba_{2-x}Sr_xZnWO_6$

	Bandenlage [cm^{-1}]									
x=0		0.5		1.0		1.5		2.0		Zuordnung
R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	
824m	810sh	844s	820sh	856s	830sh	860vs	835sh	851vs	850sh	ν_1
	670sh		670sh		675sh		710sh		710sh	ν_3
	590s		625s		645s		660s		660s	
	560sh		560s		580s		580s		580sh	
			535sh		550sh					
432s		438s		441s		444s		445s		ν_5
								441s		
								433s		
	350s		370sh		376s		370sh		389s	ν_4
			315s		300s		310s		305s	
	188s				189s				195s	T_2
	124w				128m				134m	T_3
125vs		130m		128w		132m		148w		T_1
								134s		
								109w		

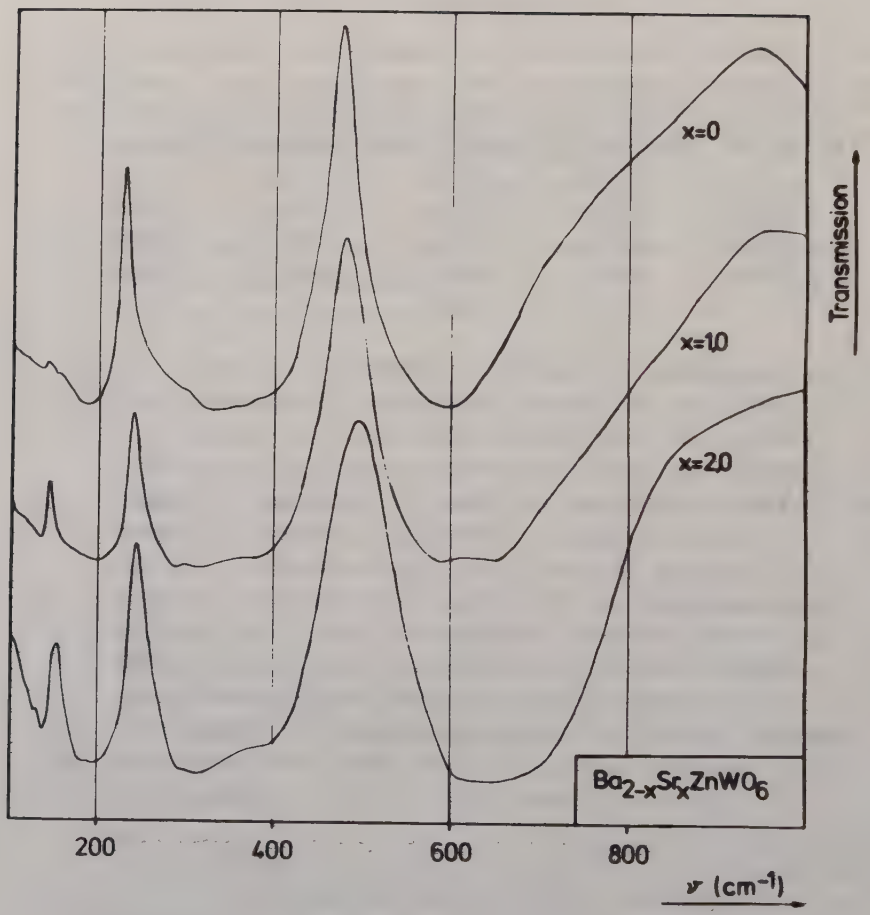

Abbildung 19 : IR- und FIR-Spektren

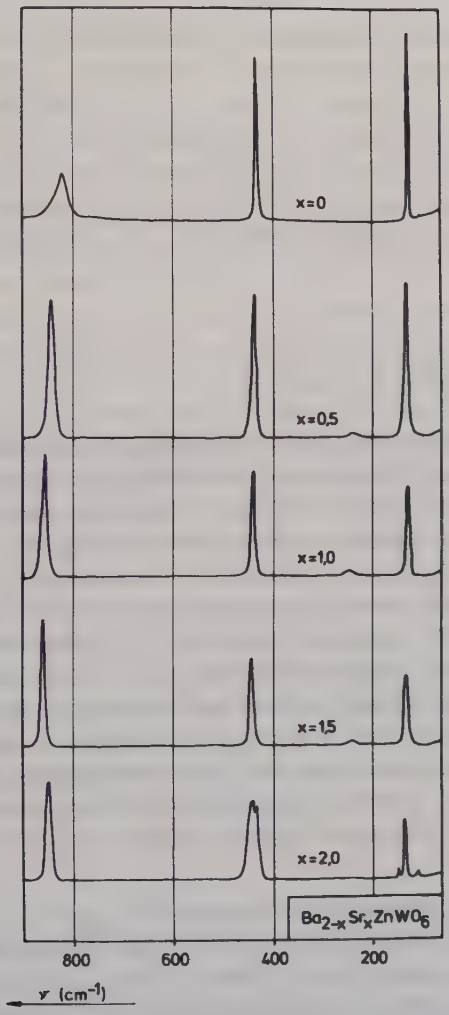

Abbildung 20 : Raman-Spektren

4.9. $Ba_{2-x}Sr_xZnTeO_6$

In diesem System werden verschiedene Strukturen - z.T. auch im Gemisch miteinander - beobachtet, daher sollen die Spektren der einzelnen Präparate gesondert beschrieben werden. Die Bandenlagen aus den Raman-Spektren (für x = 0 auch die der IR- und FIR-Spektren) finden sich in Tabelle 24. Die Raman-Spektren der nach der Nitratmethode erhaltenen Präparate sind in Abbildung 21 dargestellt.

4.9.1. Ba_2ZnTeO_6 (x=0)

Die den beiden TeO_6-Oktaedersorten jeweils zugehörigen ramanaktiven ν_1, ν_2 und ν_5 können auf Grund der unterschiedlichen Intensitätsverteilung aufgetrennt werden: Die höherfrequenten intensitätsschwächeren Frequenzen bei 765 , 615 und 472 cm^{-1} gehören den eckenverknüpften $Te^{(1)}O_6$-Oktaedern und die niederfrequenten intensiveren Schwingungen bei 688 , 572 sowie das Triplett mit Schwerpunkt bei 393 cm^{-1} den flächenverknüpften $Te^{(2)}O_6$-Oktaedern an. Die beiden intensitätsschwachen im IR beobachtbaren Frequenzen bei 760 bzw. 474 cm^{-1} werden als ν_1 bzw. ν_5 zugeordnet, da sie mit den beiden ramanaktiven Schwingungen 765 (ν_1) und 472 cm^{-1} (ν_5) nahezu frequenzgleich sind; wegen der Durchbrechung des Alternativverbots werden beide Frequenzen im IR sichtbar.

Für die IR-aktiven Frequenzen ν_3 und ν_4 sind dagegen keine charakteristischen Intensitätsunterschiede zu erkennen. Eine Zuordnung der beiden Schwingungen im ν_3-Bereich als asymmetrische Valenz von $Te^{(1)}O_6$ bzw. $Te^{(2)}O_6$ ist dadurch möglich, daß die $\nu_3(Te^{(1)}O_6)$ entsprechend der beiden symmetrischen Valenzen ν_1 und ν_2 dieser Oktaedersorte bei höheren Frequenzen - 670 cm^{-1} - liegen muß als die $\nu_3(Te^{(2)}O_6)$ bei 616 cm^{-1}. Die beiden asymmetrischen

Deformationen $\nu_4(Te^{(1)}O_6)$ bei 403 cm^{-1} und $\nu_4(Te^{(2)}O_6)$ bei 363 cm^{-1} sind entsprechend zugeordnet [19].

Die ramanaktive Gitterschwingung wird bei 119 und 105 cm^{-1} als Dublett beobachtet.

Im Gitterschwingungsbereich werden IR-aktive Frequenzen bei 258 , 195 , 147 , 125 und 110 cm^{-1} beobachtet. Für die Schwingung bei 258 cm^{-1} gibt es bei den Perowskiten mit ausschließlich eckenverknüpften Oktaedern kein Analogon; hier sind Deformationen innerhalb des Dreierblocks von flächenverknüpften Oktaedern zu diskutieren.
Die Schwingungen bei 195 und 147 cm^{-1} werden als $T_2(Zn)$ zugeordnet. Das Auftreten von zwei Zn-O-Gerüstschwingungen wird verständlich, weil innerhalb eines ZnO_6-Oktaeders drei Sauerstoffatome über Ecken mit je drei TeO_6-Oktaedern, die drei anderen über eine gemeinsame Fläche mit einem TeO_6-Oktaeder verbunden sind [12]. Aus den verschieden großen Zn-O-Abständen können wegen - $\nu \approx r^{-3/2}$ [30 , 31] - die Frequenz bei 147 cm^{-1} als "flächenverknüpfte" Zn-O-Schwingung, die Frequenz bei 195 cm^{-1} als "eckenverknüpfte" Zn-O-Schwingung zugeordnet werden; letztere erscheint im System $Ba_{2-x}Sr_xZnWO_6$ (siehe 4.8.) auch für eckenverknüpfte Zn-O-Schwingungen im Gebiet von 188 bis 195 cm^{-1}. Die Frequenzen < 147 cm^{-1} können als Gerüstschwingung des Bariums (T_3 bei 125 cm^{-1}; T_3 oder eventuell T_1 bei 110 cm^{-1}) beschrieben werden; die Verbindung Ba_2ZnWO_6 zeigt eine T_3-Schwingung bei 124 cm^{-1}.

4.9.2. $Ba_{1.5}Sr_{0.5}ZnTeO_6$ (x=0.5)

Dieses Präparat enthält als Hauptprodukt eine monokline Perowskitphase und daneben Anteile einer hexagonalen 12-Schichtenstruktur. Im Raman-Spektrum lassen sich die Schwingungen entsprechend ihrer Lage und Intensität nebeneinander erkennen. Dieses ist besonders deutlich im ν_1-Bereich zu

beobachten, die Frequenzen von 768 und 693 cm^{-1} liegen nahe an denen von 765 und 688 cm^{-1} im Ba_2ZnTeO_6. Die intensitätsstärkste Schwingung bei 742 cm^{-1} entspricht der ν_1 des Hauptprodukts, der monoklinen Phase. Weitere schwache Banden bei 575 und 382 cm^{-1} zeigen eine hexagonale Phase an. Die ν_2-, ν_5- und die T_1-Schwingung der monoklinen Phase erscheinen bei 612 , 400 bzw. 103 cm^{-1}.

4.9.3. $BaSrZnTeO_6$ (x=1.0)

Im Raman-Spektrum des nach der Nitrat-Methode dargestellten einheitlichen monoklinen Perowskits, $BaSrZnTeO_6$, zeigen sich vier Schwingungen bei 740 , 612 , 411 cm^{-1} sowie der Gruppe bei 121 , 112 , 106 , 100 cm^{-1}. Diese können als ν_1, ν_2, ν_5 sowie T_1 zugeordnet werden. Sie besitzen sehr ähnliche Frequenzen wie die der monoklinen Phase für x = 0.5 (s. unter 4.9.2.). Nach der Carbonat-Methode entstand dagegen als Hauptprodukt eine tetragonale neben Spuren einer kubischen Phase; in entsprechender Weise hat sich das Raman-Spektrum gegenüber derjenigen des Nitrat-Präparats geändert. Es wurden Frequenzen bei 765 , 549 , 412 cm^{-1} sowie der Gruppe bei 133 , 108 cm^{-1} beobachtet, die als ν_1, ν_2, ν_5 sowie T_1 zuzuordnen sind.

4.9.4. $Ba_{0.5}Sr_{1.5}ZnTeO_6$ (x=1.5)

Das Raman-Spektrum des nach der Nitrat-Methode gewonnenen Präparats $Ba_{0.5}Sr_{1.5}ZnTeO_6$ unterscheidet sich von denjenigen mit x = 1.0 .
Neben der überwiegend auftretenden monoklinen Phase sind geringe Anteile einer weiteren pseudokubischen Phase zu

erkennen. Die Frequenzen dieser 2. Phase sind deutlich im ν_1- und T_1-Bereich (691 cm^{-1} bzw. 118 - 98 cm^{-1}) zu beobachten. Die Schwingungen der monoklinen Phase zeigen sich bei 761 , 565 , 418 und 136 cm^{-1}; sie können als ν_1, ν_2, ν_5 und T_1 zugeordnet werden.

4.9.5. Sr_2ZnTeO_6 (x=2.0)

Im Raman-Spektrum zeigen die nach der Nitrat- und Carbonat-Methode dargestellten Präparate der Zusammensetzung Sr_2ZnTeO_6 praktisch keine Unterschiede. Es wurden folgende Schwingungen beobachtet: Im ν_1-Bereich ein Singulett bei 766 cm^{-1}; das Singulett mit Schultern bei 571 cm^{-1} (ν_2); im ν_5-Bereich ein Triplett mit Schwerpunkt bei 425 cm^{-1} und im T_1-Bereich die Schwingungen bei 157 , 143 und 118 cm^{-1}.

Aus den Ergebnissen des Systems $Ba_{2-x}Sr_xZnTeO_6$ kann gefolgert werden, daß die Schwingungsspektren - neben den Röntgenuntersuchungen - zum Studium der Phasenverhältnisse gut geeignet sind.

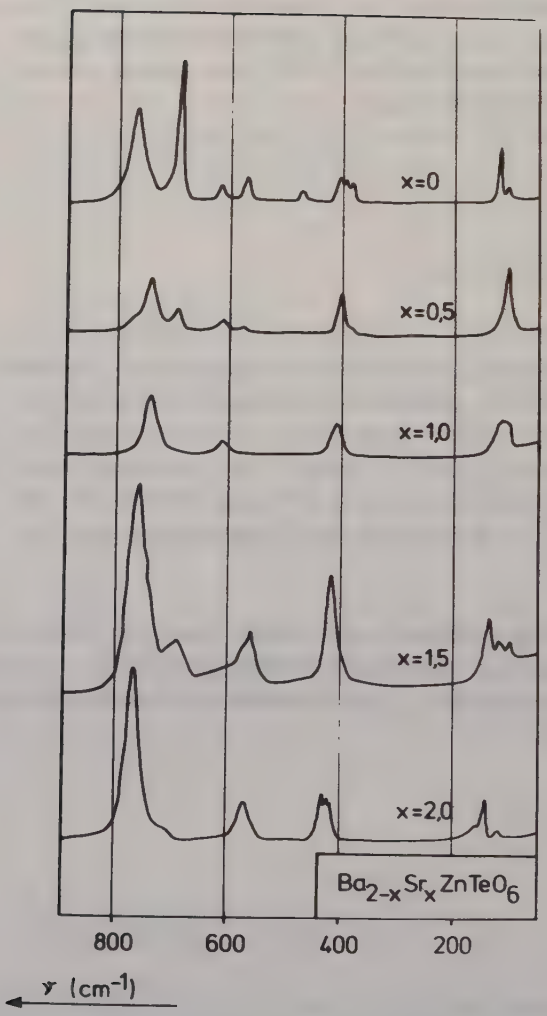

Abbildung 21 : Raman-Spektren

Tabelle 24 : Schwingungsspektren aus dem System $Ba_{2-x}Sr_xZnTeO_6$

Bandenlage [cm^{-1}]								
x=0[a]		0.5[a]	1.0[a]	1.0[b]	1.5[a]	2.0[a]	2.0[b]	Zuordnung
R	IR	R	R	R	R	R	R	
765s	760m	768w,sh		765s	761vs	766vs	766vs	ν_1
688vs		742m	740s		691w			
		693m-w						
	670s							ν_3
	616s							
						578sh	578sh	ν_2
615m		612m-w	612w	549m-w	565m-w	571m	571m	
						558sh	558sh	
572m-w		575w						
472m	474m					432m-s	431m-s	ν_5
404m		400m	411m	412m	418s	425m-s	426m-s	
393m		382w,sh				417m	415m	
382m								
	402s							ν_4
	363s							
	258m							Deformation
	195s							T_2
	147s							
	125w							T_3
119s-m	110w	103s	121m,sh	133m	136m	157w	156w	T_1
105m			112m	108w	118w	143m	143m	
			106m		98w	118w	118w	
			100m,sh					

a) Nitrat-Methode ; b) Carbonat-Methode

4.10. Kraftkonstanten, Bindungsgrade und M-O-Abstände

4.10.1. Allgemeine Einführung

Für die Berechnung der Kraftkonstanten (s. Tab. 26) wurden die Verbindungen die in Tabelle 25 angegebenen Meßwerte bzw. bei nichtentarteten Schwingungen die aufgeführten Frequenzmittelwerte verwendet.

Die Kraftkonstanten F_{11} bis F_{55} wurden mit den unter [31] angegebenen Formelsätzen ermittelt. Die Berechnung von F_{33}, F_{34} und F_{44} geschah sowohl nach dem Verfahren der nächsten Lösung [32] als auch nach dem Kopplungsstufenverfahren [33, 34]. Die in Tabelle 26 angeführten Kraftkonstanten wurden nach dem Verfahren der nächsten Lösung berechnet. Für M = W, U gilt wegen der aus der F_{33} abgeschätzten ν_2: $F_{22} = F_{33}$. Eine Berechnung der Valenzkraftkonstanten f_{MO} ist in diesen Fällen nur bei Gleichsetzung der beiden Kopplungskonstanten $f_{MO/MO}$ und $f'_{MO/MO}$ möglich. Für M = Te mit beobachtbarer ν_2 kann $f_{MO/MO}$ und $f'_{MO/MO}$ getrennt berechnet werden. Wie aus Tabelle 26 ersichtlich ist, liegen beide Kopplungskraftkonstanten in der gleichen Größenordnung, sodaß die Annahme $f_{MO/MO} = f'_{MO/MO}$ eine brauchbare Näherung darstellt.

Bei den in Tabelle 26 angegebenen Kraftkonstanten wurden für die M-O-Abstände folgende Werte verwendet:

W-O = 1.91 Å; Te-O = 1.90 Å; U-O = 2.02 Å .

Der Bindungsgrad N ist in der letzten Spalte der Tabelle 26 angegeben. **Er wurde mit einem Iterationszyklus (s.unter 4.10.3.) berechnet.**

Wegen des Jahn-Teller-Effekts wird das System $Ba_2Zn_{1-x}Cu_xUO_6$ am Ende dieses Kapitels besprochen (siehe 4.10.5.).

Tabelle 25 : Gittersymmetrie und Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}]

Verbindung	Gittersymmetrie	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	T_1	T_2	T_3
Ba_2ZnUO_6	kubisch	760	-	580	290	340	102	180	115
$Ba_2Zn_{0.5}Ca_{0.5}UO_6$	rhombisch	755	-	580	292	335	104	155/262	116
Ba_2CdUO_6	rhombisch	740	-	590	295	323	95	170	115
$Ba_2Cd_{0.5}Ca_{0.5}UO_6$	rhombisch	745	-	550	298	330	97	157/264	118
Ba_2CaUO_6	rhombisch	740	-	578	300	334	100	250	115
$BaSrCdUO_6$	pseudokubisch	730	-	578	295	340	100	170	120
$BaSrZnUO_6$	rhombisch	760	-	575	310	355	110	180	120
Sr_2CdUO_6	rhombisch	730	-	558	325	362	115	170	130
$Ba_2Zn_{0.5}Cu_{0.5}UO_6$	tetragonal	760[b]	-	589	289	345[a]	-	162/206	116
Ba_2CuUO_6	tetragonal	770[b]	-	596	296	345[a]	-	156/225	117
Ba_2CdTeO_6	kubisch	738	560	665	380	387	113	172	126
Ba_2CaTeO_6	kubisch	748	610	680	395	409	111	275	132
$BaSrCdTeO_6$	pseudokubisch	743	566	670	381	408	122	187	130
Sr_2CdTeO_6	rhombisch	740	566	665	402	433	132	185	140
Ba_2ZnTeO_6[1]	hexagonal	765	615	670	403	472	110	195	125
Ba_2ZnTeO_6[2]	hexagonal	688	572	616	363	393	110	147	125

Fortsetzung Tabelle 25 :

Verbindung	Gittersymmetrie	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	T_1	T_2	T_3
Ba_2CdWO_6	kubisch	846	-	615	315	406	105	170	116
$BaSrCdWO_6$	pseudokubisch	840	-	625	320	427	123	173	120
Sr_2CdWO_6	rhombisch	823	-	610	331	437	127	171	129
Ba_2ZnWO_6	kubisch	824	-	610	350	432	125	188	124
$BaSrZnWO_6$	pseudokubisch	856	-	640	350	441	128	189	128
Sr_2ZnWO_6	rhombisch	851	-	665	368	440	134	195	134

a) geschätzt

b) aus IR-Spektren

1) eckenverknüpfte Oktaeder

2) flächenverknüpfte Oktaeder

Tabelle 26 : Kraftkonstanten [mdyn/Å], Abstände [Å], Gitterkonstanten [Å] und Bindungsgrade

Verbindung	F_{11}	F_{22}	F_{33}	F_{34}	F_{44}	F_{55}	f_{MO}	$f_{MO/MO}$	$f'_{MO/MO}$	M - O JENSOVSKY	a/2- (r_O+r_B)	Gitter-konstante	N
Ba_2ZnUO_6	5.44	-	2.77	-0.01	1.32	1.11	3.22	0.45	-	2.08_7	2.06_0	8.39_9 a)	1.63
$Ba_2Zn_{0.5}Ca_{0.5}UO_6$	5.37	-	2.78	-0.01	1.33	1.08	3.21	0.43	-	2.08_8	2.00_5	8.54_9 a)	1.63
Ba_2CdUO_6	5.16	-	2.87	-0.01	1.36	1.00	3.25	0.38	-	2.08_3	1.95_6	8.61_2 a)	1.65
$Ba_2Cd_{0.5}Ca_{0.5}UO_6$	5.23	-	2.50	-0.02	1.39	1.05	2.96	0.46	-	2.12_6	1.95_0	8.65_0 a)	1.53
Ba_2CaUO_6	5.16	-	2.75	-0.01	1.41	1.07	3.15	0.40	-	2.09_7	1.93_9	8.67_7 a)	1.61
$BaSrCdUO_6$	5.02	-	2.75	-0.01	1.36	1.11	3.13	0.38	-	2.10_0	1.92_6	8.55_1 a)	1.60
$BaSrZnUO_6$	5.44	-	2.73	-0.02	1.51	1.21	3.18	0.45	-	2.09_3	2.03_8	8.35_5 a)	1.62
Sr_2CdUO_6	5.02	-	2.56	-0.02	1.66	1.26	2.97	0.41	-	2.12_4	1.87_3	8.44_6 a)	1.53
$Ba_2Zn_{0.5}Cu_{0.5}UO_6$	5.44	-	2.86	-0.01	1.31	1.14	3.29	0.43	-	2.07_8	2.06_0	8.39_0 a)	1.66
Ba_2CuUO_6	5.59	-	2.93	-0.01	1.37	1.14	3.37	0.44	-	2.06_7	2.06_5	8.38_9 a)	1.69
Ba_2CdTeO_6	5.13	2.96	3.27	-0.09	1.79	1.27	3.48	0.36	0.21	1.93_8	1.82_4	8.34_7	1.14
Ba_2CaTeO_6	5.27	3.51	3.41	-0.10	1.94	1.42	3.76	0.29	0.35	1.90_8	1.79_6	8.39_1	1.22
$BaSrCdTeO_6$	5.20	3.02	3.32	-0.09	1.80	1.42	3.53	0.36	0.21	1.93_3	1.78_5	8.27_0 a)	1.16
Sr_2CdTeO_6	5.16	3.02	3.27	-0.11	2.01	1.59	3.50	0.36	0.23	1.93_7	1.75_2	8.20_4 a)	1.16
Ba_2ZnTeO_6 1)	5.52	3.57	3.32	-0.11	2.02	1.90	3.77	0.33	0.45	1.90_7			1.22
Ba_2ZnTeO_6 2)	4.46	3.08	2.80	-0.08	1.64	1.31	3.17	0.23	0.37	1.98_0			1.07
Ba_2CdWO_6	6.75	-	3.00	-0.02	1.33	1.42	3.62	0.63	-	1.86_4	1.82_0	8.33_9	1.37
$BaSrCdWO_6$	6.65	-	3.10	-0.03	1.37	1.57	3.69	0.59	-	1.85_7	1.78_7	8.27_3 a)	1.39
Sr_2CdWO_6	6.38	-	2.95	-0.03	1.47	1.64	3.52	0.57	-	1.87_6	1.74_5	8.18_9 a)	1.34
Ba_2ZnWO_6	6.40	-	2.95	-0.04	1.65	1.60	3.53	0.58	-	1.87_5	1.92_2	8.12_3	1.34
$BaSrZnWO_6$	6.91	-	3.24	-0.03	1.65	1.67	3.85	0.61	-	1.84_0	1.87_8	8.03_5 a)	1.44
Sr_2ZnWO_6	6.83	-	3.50	-0.04	1.82	1.66	4.06	0.56	-	1.82_0	1.83_1	7.94_1 a)	1.50

a) Die angegebenen Werte beziehen sich auf $\sqrt[3]{2}V$

1) eckenverknüpfte Oktaeder; 2) flächenverknüpfte Oktaeder

4.10.2. Kraftkonstanten und Bindungsgrade der MO_6-Oktaeder

Die an den Perowskiten $A_2BM^{VI}O_6$ bestimmten Kraftkonstanten und Bindungsgrade zeigen eine starke Abhängigkeit von der Natur des M^{VI}-Ions. Für M^{VI} = U liegen die Valenzkraftkonstanten f_{UO} mit 3.0 - 3.3 mdyn/Å am niedrigsten. Es folgen die f_{TeO} mit 3.5 - 3.7 mdyn/Å und die f_{WO}: 3.6 - 4.0 mdyn/Å. Bei den drei Gruppen der U^{VI}-, Te^{VI} und W^{VI}-Perowskite sind in den Bindungsgraden N ebenfalls deutliche Unterschiede zu erkennen. Entsprechend der starken Tendenz zur Ausbildung von π-Bindungen liegen die Bindungsgrade für die U-O-Bindungen mit ~ 1.6 am höchsten, gefolgt von den Werten für die W-O- und Te-O-Bindungen mit ~ 1.4 bzw. ~ 1.2 . Die Reihenfolge der Bindungsgrade spiegelt erwartungsgemäß die Folge des charge transfer wieder (s. unter 5.). In den U^{VI}-Perowskiten liegen die charge transfer-Übergänge am weitesten im Rot und in den Te^{VI}-Verbindungen - entsprechend ihren niedrigen Bindungsgraden - am weitesten im UV.

Werden die Einflüsse der Substitution in A und B innerhalb der Gruppen der U^{VI}-, W^{VI}- und Te^{VI}-Perowskite betrachtet, so sind in den einzelnen Systemen im Bereich der MO_6-Oktaederschwingungen sowohl für die Valenzen als auch für die Deformationen untereinander mit x gleichsinnige Verschiebungen zu beobachten; die einzige Ausnahme hiervon stellt die ν_5 im System $Ba_2Zn_{1-x}Ca_xUO_6$ dar.

In den U^{VI}-Reihen $Ba_2Zn_{1-x}Ca_xUO_6$, $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xUO_6$ sowie $Ba_{2-x}Sr_xZnUO_6$ und $Ba_{2-x}Sr_xCdUO_6$ [2] werden mit x die Bedingungen für einen π-charge transfer $O \longrightarrow U^{VI}$ ungünstiger in entsprechender Weise nehmen die Werte der Valenzen ν_1 und ν_3 bzw. die der Symmetriekraftkonstanten F_{11} und F_{33} ab oder bleiben nahezu ungeändert, während die Deformationen ν_4 und ν_5 zunehmend erschwert sind.

Im W^{VI}-System $Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$ werden mit x für die Valenzen und Deformationen bzw. F_{11} und F_{33} sowie für F_{44} und F_{55} gleichartige Veränderungen wie bei den U^{VI}-Reihen aufgefunden. In gleicher Weise wie dort wird der charge transfer mit x erschwert (s. unter 5.5.1.). Im entsprechenden

System mit Zink, $Ba_{2-x}Sr_xZnWO_6$, werden die Deformationen mit x ebenfalls erschwert. Dieses trifft hier jedoch auch auf die Valenzen zu. Die diffusen Reflexionsspektren zeigen, daß in dieser Reihe der charge transfer $O \longrightarrow W^{VI}$ mit x nahezu ungeändert bleibt. Die Unterschiede zwischen der Zn- und Cd-Reihe dürften erst dann erklärbar sein, wenn weiteres Untersuchungsmaterial vorliegt.

In den Te^{VI}-Systemen $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xTeO_6$ und $Ba_{2-x}Sr_xCdTeO_6$ liegen die Verhältnisse komplizierter als in den entsprechenden U^{VI}- und W^{VI}-Reihen: Für Ba_2CdTeO_6 erscheint die ν_1 als schlecht aufgelöstes Dublett, sodaß mehr als eine Sorte an TeO_6-Oktaedern vorliegen muß. Diese Beobachtung wäre mit einer unvollständigen Ordnung von Cadmium und Tellur in den Oktaederlücken erklärbar. In Sr_2CdTeO_6 ist im ν_1-Bereich ebenfalls eine Aufspaltung zu erkennen, während die totalsymmetrische Valenzschwingung in Ba_2CaTeO_6 ein Singulett darstellt. Über den Gang der Schwingungsfrequenzen im System $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xTeO_6$ können wegen der aufgrund starker Lumineszenzerscheinungen fehlenden Raman-Spektren keine vollständigen Ausagen gemacht werden.

In der Reihe $Ba_{2-x}Sr_xCdTeO_6$ bleiben die Valenzen ν_1, ν_2 und ν_3 mit x praktisch unverändert, während die Deformationen zunehmend erschwert werden. In den diffusen Refrexionsspektren ist in gleicher Richtung eine Erschwerung des charge transfer $O \longrightarrow Te$ zu beobachten (s. unter 5.5.2.).

4.10.3. M-O-Abstände

Die M-O-Abstände wurden nach einer Näherungsformel von JENSOVSKY [35] unter Verwendung der nach SIEBERT [36-38] ermittelten Bindungsgrade mit einem Iterationszyklus [39] unter Verwendung der Ionen-Radien nach SHANNON [14] berechnet. Die Werte sind in Tabelle 26 angegeben.

Für ein gleiches M-Ion ergeben sich stets sehr ähnliche M-O-Abstände. Nach Strukturbestimmungen an Perowskiten und Perowskitvarianten - es wurden nur die Werte für eckenverknüpfte MO_6-Oktaeder berücksichtigt - liegen die Werte für W - O bei $\simeq$ 1.93 Å [15, 40-42], für Te - O ebenfalls bei 1.93 Å [12, 13, 15, 41, 43] und für U - O bei $\simeq$ 2.09 Å [5, 44].

In Tabelle 26 finden sich weiterhin die aus den Gitterkonstanten unter Verwendung der SHANNON-Radien [14] berechneten M-O-Abstände, wobei vorausgesetzt wurde, daß sich der Sauerstoff der Verbindungslinie zwischen den B- und M-Ionen befindet. Wie zu erwarten ist, liefert dieses Vorgehen nur für kleines B (Zn^{2+}) richtige M-O-Abstände. Für größere B-Ionen ergeben sich zu kleine Werte. In diesen Fällen muß der Sauerstoff aus der Verbindungslinie B-O-M ausgelenkt, d.h. die Oktaeder geneigt sein. Erfahrungsgemäß ist bei einer Neigung der Oktaeder nur mit kleinen Änderungen der Kation-Anion-Abstände zu rechnen [17, 45]. Dieses ist ebenfalls an den geringen Unterschieden der aus den Kraftkonstanten berechneten M-O-Abstände zu erkennen.

4.10.4. Gitterschwingungen

Die Kraftkonstanten f_{AO} und f_{BO} wurden aus der T_3 bzw. T_2 nach dem Zweimassenmodell berechnet, die Werte sind in Tabelle 27 zusammengestellt.

Ein Vergleich der Daten zeigt, daß die f_{BaO} stets am kleinsten ist, gefolgt von der f_{SrO}, f_{CdO}, f_{ZnO} und f_{CaO}. Die Kraftkonstanten sind von der Besetzungsart der anderen Kationenpositionen abhängig.

Die f_{AO} ist mit M^{VI} = U am kleinsten, hieran schliessen sich die Werte der entsprechenden W^{VI}- und Te^{VI}-Perowskite an. Die Besetzung der B-Positionen beeinflußt ebenfalls

die Kraftkonstanten f_{AO}. Sie sind für B^{II} = Cd jeweils am kleinsten, gefolgt von den Werten mit B^{II} = Zn und B^{II} = Ca.

Die Kraftkonstanten der B-O-Bindung f_{BO} werden in entsprechender Weise wie diejenigen der A-O-Bindung durch die Besetzungsart der beiden anderen Kationenpositionen beeinflußt. Die f_{BO} sind für M^{VI} = U jeweils am kleinsten, während sie in den W^{VI}- und Te^{VI}-Perowskiten bei ähnlichen, deutlich höheren Werten liegen. Bei Ersatz von A^{II} = Ba durch das zweiwertige Strontium steigen die f_{BO} jeweils an.

Tabelle 27: Kraftkonstanten f_{AO} und f_{BO}

Verbindung	$T_2[cm^{-1}]$	$T_3[cm^{-1}]$	f_{BO}[mdyn/Å]	f_{AO}[mdyn/Å]
Ba_2ZnUO_6	180	115	0.25	0.11
$Ba_2Zn_{0.5}Ca_{0.5}UO_6$	155(Zn)	116	0.18	0.11
	262(Ca)		0.46	
Ba_2CaUO_6	250	115	0.42	0.11
$Ba_2Cd_{0.5}Ca_{0.5}UO_6$	157(Cd)	118	0.20	0.12
	264(Ca)		0.47	
Ba_2CdUO_6	170	115	0.24	0.11
$BaSrCdUO_6$	170	120	0.24	0.12
$BaSrZnUO_6$	180	120	0.25	0.12
Sr_2CdUO_6	170	130	0.24	0.13
$Ba_2Zn_{0.5}Cu_{0.5}UO_6$	162/206	116	0.20/0.32	0.11
Ba_2CuUO_6	156/225	117	0.18/0.38	0.12
Ba_2CdTeO_6	172	126	0.24	0.13
$Ba_2Cd_{0.5}Ca_{0.5}TeO_6$	176(Cd)	127	0.26	0.14
	270(Ca)		0.49	
Ba_2CaTeO_6	275	132	0.51	0.15
$BaSrCdTeO_6$	187	130	0.29	0.14
Sr_2CdTeO_6	185	140	0.28	0.16
Ba_2ZnTeO_6	195	125	0.29	0.13
	147		0.16	

Fortsetzung Tabelle 27 :

Verbindung	T_2[cm^{-1}]	T_3[cm^{-1}]	f_{BO}[mdyn/Å]	f_{AO}[mdyn/Å]
Ba_2CdWO_6	170	116	0.24	0.11
$BaSrCdWO_6$	173	120	0.25	0.12
Sr_2CdWO_6	171	129	0.24	0.13
Ba_2ZnWO_6	188	124	0.27	0.13
$BaSrZnWO_6$	189	128	0.27	0.14
Sr_2ZnWO_6	195	134	0.29	0.14
Ba_2CaWO_6	270	120	0.49	0.12

4.10.5. Das System $Ba_2Zn_{1-x}Cu_xUO_6$

Dieses System nimmt wegen des Jahn-Teller-Effekts des zweiwertigen Kupfers eine Sonderstellung ein. Die Untersuchung der Reihe wurde deshalb unternommen, weil erwartet werden konnte, daß die Ausbildung von gestreckten CuO_6-Oktaedern der Neigung des sechswertigen Urans zur Bildung von gestauchten UO_6-Oktaedern (d.h. zur Bildung von linearen O-U-O-Gruppen) entgegenkommt. Es waren daher von den Schwingungsspektren entsprechende Daten zu erwarten. Wie die IR-Spektren (Raman-Spektren waren wegen Lumineszenzerscheinungen auf der Cu-reichen Seite des Systems nicht zu erhalten) zeigen, sind die ν_3 und ν_4 (für O_h beide Rasse T_{1u}) in Ba_2CuUO_6 und Cu-reicheren MK jedoch nicht - wie bei dem Vorliegen von gestauchten UO_6-Oktaedern zu erwarten ist ($O_h \longrightarrow D_{4h}$: $T_{1u} \longrightarrow A_{2u}$ und E_u) - zu einem Dublett aufgespalten , vielmehr werden breite leicht strukturierte Banden beobachtet, sodaß nur kleinere Unterschiede für die U-O-Bindung zu erwarten sind. Danach ist die Weitung der CuO_6-Oktaeder nicht mit der erwarteten Stauchung der UO_6-Oktaeder verknüpft.

Dagegen läßt sich die Jahn-Teller-Deformation der CuO_6-Oktaeder im IR erkennen: Die $T_2(Cu)$ ist zu einem Dublett aufgespalten, wobei die Aufspaltung mit sinkendem Cu-Gehalt - entsprechend dem Rückgang der Jahn-Teller-Deformation - abnimmt.

Das System $Ba_2Zn_{1-x}Cu_xUO_6$ stellt das erste Beispiel dafür dar, daß der Jahn-Teller-Effekt auch mit schwingungsspektroskopischen Methoden beobachtbar ist. Damit sind die Schwingungsspektren in der Lage andere Untersuchungsmethoden (Strukturuntersuchungen, Elektronen- und ESR-Spektren) beim Studium des Jahn-Teller-Effekts wirkungsvoll zu unterstützen und zu ergänzen.

5. Elektronenspektroskopische Untersuchungen

5.1. Allgemeines

Für die Bandenzuordnung der charge transfer-Übergänge in M(VI)-haltigen Perowskiten ist eine Aufteilung in energieärmere von π- und energiereichere Banden von σ-Charakter sinnvoll. Die Abbildung 22 zeigt schematisch ein M-O-Diagramm für die charge transfer-Übergänge Sauerstoff ⟶ M^{VI}.

Danach finden Elektronenübergänge aus bindenden (b.) in antibindende (a.b.) MO und/oder - wenn vorhanden - in nichtbindende (n.b.) Orbitale des Metallions statt. Die bindenden (b.) MO vom Typ σ (O) und π (O) resultieren aus einer Linearkombination von p-Orbitalen des Sauerstoffs mit den zu σ- und π-Bindung befähigten Orbitalen des Metallions. Danach können die Übergänge in zwei Gruppen eingeteilt werden:

1) Energiearme Übergänge mit π-Charakter von geringerer Intensität und Halbwertsbreite.

2) Energiereiche Übergänge mit σ-Charakter von größerer Intensität und Halbwertsbreite.

In den folgenden Abschnitten sollen die charge transfer-Übergänge O ⟶ U^{VI}, O ⟶ W^{VI} und O ⟶ Te^{VI} besprochen werden.

Im System $Ba_2Zn_{1-x}Cu_xUO_6$ interessieren im Hinblick auf die Jahn-Teller-Deformation daneben die d ⟶ d-Übergänge im Termsystem von Cu^{2+} ($3d^9$); diese werden unter 5.3. ebenfalls besprochen.

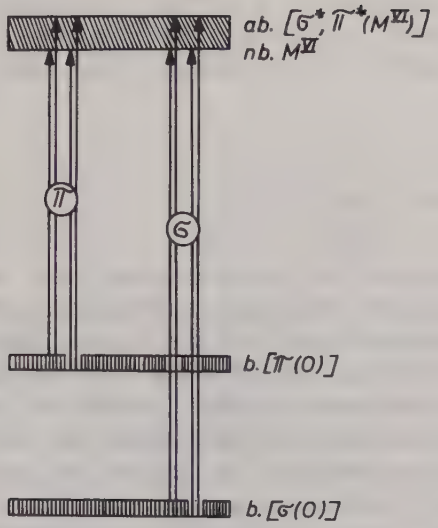

Abbildung 22 : Schematisches MO-Diagramm für charge transfer-Übergänge O ⟶ M^{VI}

5.2. Allgemeines zu den Systemen $Ba_2Zn_{1-x}Ca_xUO_6$ und $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xUO_6$

Die diffusen Reflexionsspektren wurden von 45 500 - 4000 cm^{-1} registriert. In beiden Systemen wird der Absorptionsverlauf durch die charge transfer-Übergänge O ⟶ U^{VI} bestimmt. In Ba_2ZnUO_6 und den Zn-haltigen MK sind zusätzlich einige 5f ⟶ 5f-Übergänge im Termsystem von U^{V}(oktaedrische Sauerstoffumgebung) als sehr schwache Banden zu erkennen, die wegen ihrer geringen Intensität nicht weiter behandelt werden sollen. Die charge transfer-Übergänge

$O \longrightarrow U^{VI}$ setzen bei > 17 000 cm^{-1} ein. Eine Bandenzuordnung wird unter Heranziehung von Ergebnissen der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen vorgenommen (s. unter 4.).

5.2.1. $Ba_2Zn_{1-x}Ca_xUO_6$

Die diffusen Reflexionsspektren zeigt ausschnittsweise die Abbildung 23, die Bandenlagen und -intensitäten sind in Tabelle 28 verzeichnet. Als Maß für die Lage des UV-Anstiegs wurde dessen Wendepunkt verwendet. Die Banden VII und VIII sind mit verschiedenen Geräten registriert (s. Tab. 28), sodaß ein Vergleich ihrer Lage wegen der sehr unterschiedlichen Empfindlichkeit nicht möglich ist. Im System $Ba_2Zn_{1-x}Ca_xUO_6$ haben die UO_6-Oktaeder für x = 0 bis einschließlich 0.25 die Symmetrie O_h (ν_5 ist Singulett, s. unter 4.2.). Nach dem MO-Diagramm sind für reguläre UO_6-Oktaeder zwei Bandengruppen zu erwarten: Eine energieärmere intensitätsschwächere Gruppe von π- und eine energiecheichere intensivere von σ-Charakter (s. Abb. 24). Dementsprechend sind die Banden I - V als π ($O \longrightarrow U^{VI}$) und die Banden VI - VIII als σ ($O \longrightarrow U^{VI}$)-Übergänge zuzuordnen.

Die für $x \geq 0.5$ schwingungsspektroskopisch beobachtbare Oktaederdeformation ist in den Elektronenspektren dagegen nicht erkennbar. Es ist weder ein für stärkere Oktaeder-Deformationen charakteristisches Anwachsen der Bandenintensitäten noch das Auftreten zusätzlicher charge transfer-Übergänge zu beobachten. Die Bandenintensitäten zeigen geringe Veränderungen und charge transfer-Übergänge treten in gleicher Zahl wie für x = 0 auf. Danach können für die U-O-Abstände nur geringe Unterschiede vorliegen.

Innerhalb der Reihe $Ba_2Zn_{1-x}Ca_xUO_6$ verschieben sich mit x die π-Übergänge um etwa 2000 cm^{-1} und der σ-charge transfer (Bande VI) um etwa 1000 cm^{-1} nach Blau. Der Einfluß von Elektronenkonfiguration und Größe der B-Ionen

auf den charge transfer wird unter 5.8. diskutiert.

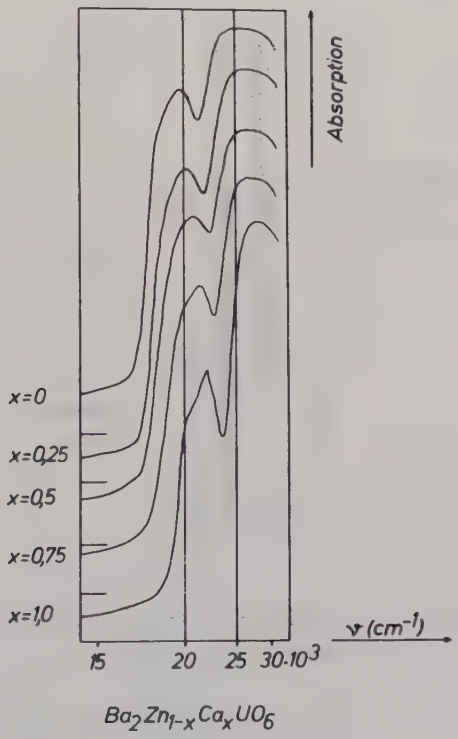

Abbildung 23 : Diffuse Reflexionsspektren

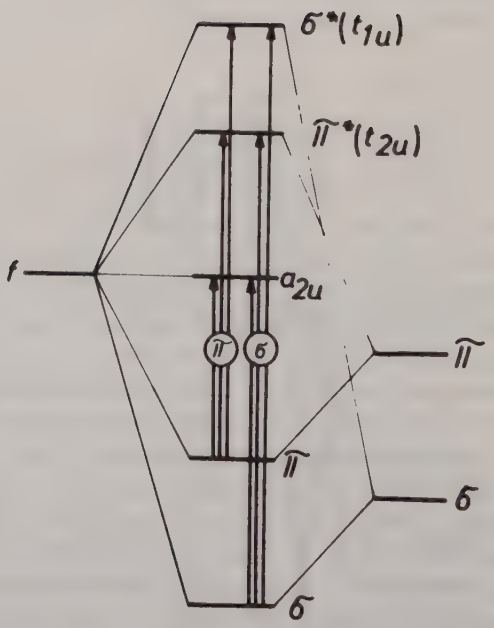

Abbildung 24 : MO-Diagramm für UO_6-Oktaeder der Symmetrie O_h

5.2.2. $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xUO_6$

Die diffusen Reflexionsspektren zeigt ausschnittsweise die Abbildung 25, die Bandenlagen und -intensitäten sind in Tabelle 28 verzeichnet. Als Maß für die Lage des UV-Anstiegs wurde dessen Wendepunkt verwendet. Die Banden VII und VIII sind mit verschiedenen Geräten registriert (s. Tab. 28), sodaß ein Vergleich ihrer Lage nicht möglich ist.

Die Elektronenspektren aus dem System $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xUO_6$ zeigen ebenso wie diejenigen der entsprechenden Zn-Reihe (s. unter 5.2.1.) zwei Bandengruppen. Die Absorptionen I - V werden entsprechend als π (O $\longrightarrow$ U^{VI})- und VI - VIII als σ (O $\longrightarrow$ U^{VI})-Übergänge zugeordnet.

Nach den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen (s. unter 4.3.) wird für die MK-Reihe $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xUO_6$ eine Oktaederdeformation (ν_5 ist ein Triplett) beobachtet. Diese ist in den diffusen Reflexionsspektren nicht erkennbar.

Mit x verschieben sich die π-Banden (II-V) um ca. 1500 - 2000 cm^{-1} nach höheren Energien. Dagegen bleibt der σ-chrage transfer (Bande VI) praktisch lagekonstant.

Der Einfluß von Elektronenkonfiguration und Größe der B-Ionen auf den charge transfer wird unter 5.8. diskutiert.

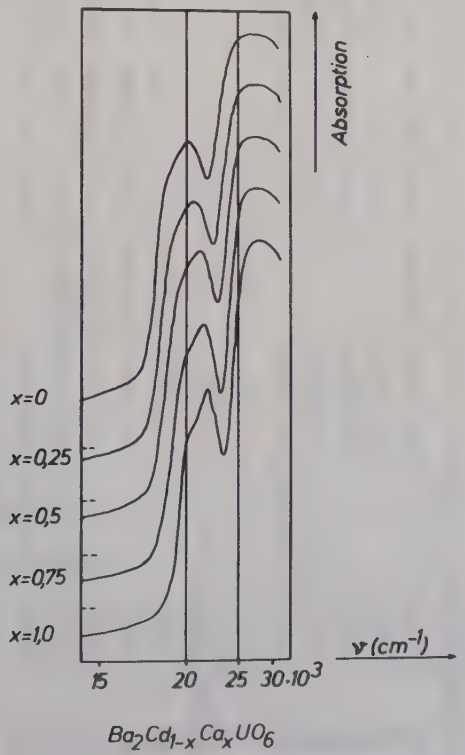

Abbildung 25 : Diffuse Reflexionsspektren

Tabelle 28 : Elektronenspektren

x	Wendepunkt i.UV-Anstieg	Bandenlage [$cm^{-1} \cdot 10^3$] I	II	III	IV	V	VI	VII[a]	VIII[a]	Bandenintensitäten (bez.auf Bande VI=100%) I	II	III	IV	V
$Ba_2Zn_{1-x}Ca_xUO_6$:														
0[2]	17.57	-	18.18sh	18.76sh	19.72	20.33sh	26.39b	-	36.36sh	-	74	81	85	83
0.25	17.67	-	19.76sh	-	20.12	-	26.53b	30.30	37.45	-	75	-	76	-
0.5	18.18	-	19.84sh	-	20.66	-	27.03b	30.77sh	37.74	-	77	-	79	-
0.75	18.72	-	19.92sh	-	21.19	-	26.88b	31.45	37.74	-	68	-	74	-
1.0[4]	19.34	18.66sh	20.20sh	-	21.65	22.37sh	27.42b	32.26	37.04	21	58	-	69	62
$Ba_2Cd_{1-x}Ca_xUO_6$														
0[2]	18.02	-	18.52sh	19.05sh	20.12	20.70sh	27.40b	31.25	36.36sh	-	57	62	67	65
0.25	18.18	-	18.69sh	19.46sh	20.58	21.28sh	27.47b	30.77	37.74	-	58	67	72	68
0.5	18.42	-	19.31sh	19.92sh	21.01	21.69sh	27.55b	31.35sh	38.02	-	63	68	73	68
0.75	18.98	-	20.00sh	21.05sh	21.41	21.98sh	27.86b	31.75	38.02	-	60	66	67	63
1.0[4]	19.34	18.66sh	20.20sh	-	21.65	22.37sh	27.42b	32.26	37.04	21	58	-	69	62

a) Beide Absorptionen wurden mit anderen Geräten (x=0 und 1.0 mit PMQII/RA2 von Zeiss, x=0.25-0.75 mit Acta MVII von Beckman) aufgenommen, sie sind in den Abb. 23 und 25 nicht enthalten.

5.3. $Ba_2Zn_{1-x}Cu_xUO_6$

Im System $Ba_2Zn_{1-x}Cu_xUO_6$ wird der Absorptionsverlauf im wesentlichen durch d ⟶ d-Übergänge im Termsystem des Jahn-Teller-Ions Cu^{2+} bestimmt. Die diffusen Reflexionsspektren sind ausschnittsweise in Abbildung 26 dargestellt. Der charge transfer O ⟶ U ist mit Ausnahme von Ba_2ZnUO_6 (s. unter 5.2.1.) schlecht aufgelöst und soll daher nicht betrachtet werden.

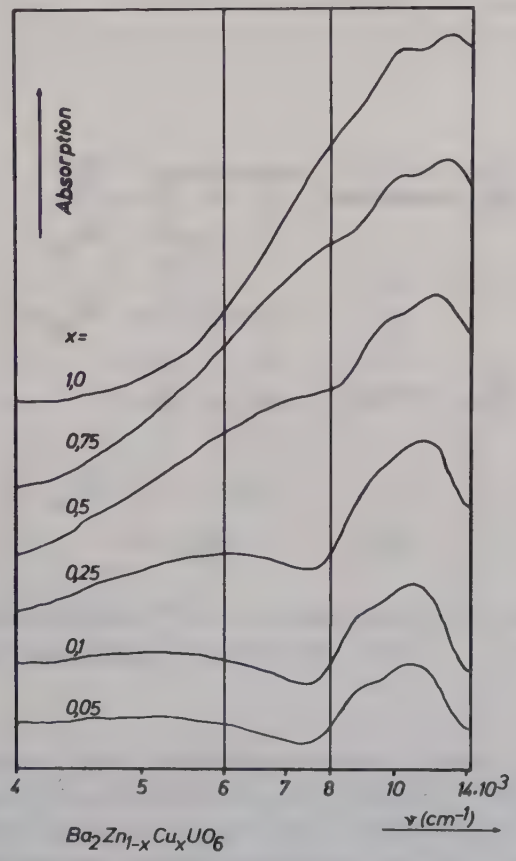

Abbildung 26 : Diffuse Reflexionsspektren

Der Jahn-Teller-Effekt von Cu^{2+} mit d^9-Konfiguration äußert sich in oktaedrischer Umgebung in einer starken Tendenz zur Ausbildung tetragonal geweiteter CuO_6-Oktaeder. Dieses Verhalten wird auch im System $Ba_2Zn_{1-x}Cu_xUO_6$ beobachtet. In den Ligandenfeldspektren der Cu^{2+}-Verbindungen sind drei Banden zu erkennen, die den Übergängen $^2B_{1g} \longrightarrow {}^2A_{1g}$, $^2B_{2g}$ und ^2E_g entsprechen, wobei die Aufspaltung des σ-antibindenden ^2E_g-Zustandes ($4\delta_1$) - wie in Abbildung 27 dargestellt ist - größer ist als die des π-antibindenden $^2T_{2g}$-Zustandes ($3\delta_2$) [13, 15, 46-49]. Die Bandenlagen und Ligandenfeldparameter aus dem System $Ba_2Zn_{1-x}Cu_xUO_6$ sind in Tabelle 29 zusammengestellt.

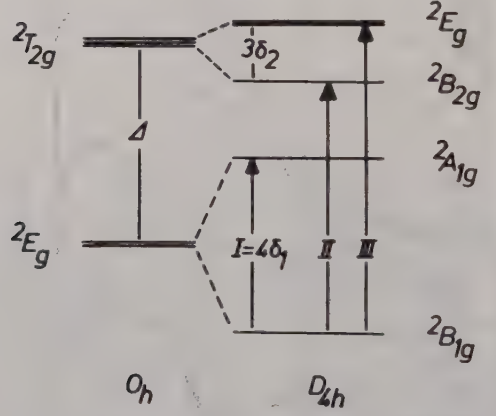

Abbildung 27 : Termschema des Cu^{2+}-Ions in einer tetragonal geweiteten oktaedrischen Umgebung

Die langwellige erste Bande E(I) gibt unmittelbar die Jahn-Teller-Aufspaltung des oktaedrischen ^2E_g-Grundzustandes des ($4\delta_1$) an (s. Tab. 26). Die beiden kurzwelligen Banden E(II) und E(III) sind die Übergänge zu den aus dem oktaedrischen $^2T_{2g}$-Term hervorgehenden Niveaus. Ihre

Energiedifferenz E(II) - E(III) = $3\delta_2$ liegt bei 1700 - 2500 cm^{-1}; sie hat ca. 1/3 der Energie der $4\delta_1$ (5100 - 7700 cm^{-1}). Dieses Verhältnis spricht für - verglichen mit der σ-Bindungsstärke - weit schwächere π-Bindungsanteile. Die getroffene Zuordnung wird abgesichert durch die unter Zugrundelegung des Schwerpunktgesetzes aus den Bandenlagen errechneten, für unverzerrte CuO_6-Oktaeder charakteristischen Δ-Werte: Δ = 2/3 E(III) + 1/3 E(II) - 1/2 E(I). Mit steigendem Cu-Gehalt ändert sich Δ bis $x \leq 0.25$ praktisch nicht, von x = 0.25 bis 1.0 dagegen um 10 % nach größeren Energien. D.h. mit geringen Cu-Gehalten sind keine bzw. nur sehr schwache Änderungen der auf das Cu^{2+} wirkenden Ligandenfeldstärke zu erkennen.

Tabelle 29 : Elektronenspektren des Systems $Ba_2Zn_{1-x}Cu_xUO_6$ (Bandenlage und Ligandenfeldparameter [cm^{-1}])

x	E(I)=$4\delta_1$	E(II)	E(III)	$3\delta_2$	Δ
0.05[a)]	5100	8985	10685	1700	7570
0.1[a)]	5155	8945	10785	1840	7595
0.25[a)]	5880	9090	11235	2145	7580
0.5[a)]	6670	9845	12020	2175	7960
0.75[b)]	7145	10000	12500	2500	8095
1.0[a)]	7690	10525	13020	2495	8345

a) = TT-Modifikation

b) = HT-Modifikation

Ausgehend von der reinen Zn-Verbindung bleibt die Gittersymmetrie bis x = 0.1 kubisch und mit x = 0.25 ist röntgenographisch eine nur geringfügige tetragonale Verzerrung beobachtbar ($c/a \cdot \sqrt{2} = 1.0147$); für $x \geq 0.5$ nimmt die tetragonale Deformation rasch zu (s. Tab. 5 unter 3.3.).

Die Zellvolumina ändern sich dagegen innerhalb der MK-Reihe praktisch nicht (Ba_2ZnUO_6: V = 592.49 Å; Ba_2CuUO_6: 2V = 590.33 Å), wie nach den ähnlichen Radien der zweiwertigen Ionen zu erwarten sind.

Entsprechend der röntgenographischen Ergebnisse ist die Jahn-Teller-Aufspaltung des oktaedrischen E_g-Grundzustandes ($4\delta_1$) bei geringen Cu^{2+}-Gehalten klein. Sie ändert sich zwischen x = 0.05 und 0.1 nur geringfügig, von x = 0.1 bis 1.0 steigt $4\delta_1$ um ≈ 50 % an. Die Aufspaltung des oktaedrischen $^2T_{2g}$-Zustandes ($3\delta_2$) nimmt von x = 0.05 bis 0.75 um ≈ 50 % zu. Für x = 1.0 wird gegenüber x = 0.75 - im Rahmen der Genauigkeit - keinen Unterschied angetroffen.

Die an dem Anstieg von $4\delta_1$ erkennbare starke Zunahme der Jahn-Teller-Deformation mit $x \geq 0.25$ ist ebenfalls an der wachsenden Aufspaltung der T_2(Cu) erkennbar (s. unter 4.10.5.). Damit stehen die Resultate der schwingungsspektroskopischen und elektronenspektroskopischen Untersuchungen in guter Übereinstimmung.

5.4. $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xTeO_6$

Die diffusen Reflexionsspektren wurden von 45 500 - 4000 cm^{-1} registriert. Sie sind ausschnittsweise in Abbildung 28 dargestellt, die Bandenlagen sind in Tabelle 30 verzeichnet. Als Maß für die Lage des UV-Anstiegs wurde dessen Wendepunkt verwendet.

Im gelben Ba_2CdTeO_6 beginnt der charge transfer bereits im sichtbaren Gebiet, während er im weißen Ba_2CaTeO_6 im UV liegt. Im System $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xTeO_6$ verschiebt sich der charge transfer mit steigendem x kontinuierlich nach höheren Energien und entsprechend verblaßt die Farbe (s. z.B. die Lage der Wendepunkte in Tab. 30).

Die diffusen Reflexionsspektren zeigen, daß der charge transfer mit steigendem Cd^{2+}-Gehalt zunehmend leichter vonstatten geht. Die Verschiebung der Banden I - III ist mit 3500 - 6700 cm^{-1} sehr groß. Allein im System $Ba_{2-x}Sr_xCdTeO_6$ werden mit x ähnlich hohe Werte beobachtet.

Eine Bandenzuordnung könnte ihren Ausgang von Ba_2CaTeO_6 nehmen. Nach den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen zeigt sie im Bereich der totalsymmetrischen Valenzfrequenz eine Schwingung, sodaß eine Sorte an TeO_6-Oktaedern vorliegen muß. Der Absorptionsverlauf von Ba_2CaTeO_6 entspricht - wird von der starken Blauverschiebung abgesehen - demjenigen von z.B. Ba_2CaUO_6 (s.Abb. 23). Ebenso wie dort ließe sich für die Banden I und II eine Zuordnung als charge transfer-Übergänge von π- und für III als eine solche von σ-Charakter wählen. Diese Deutung ist jedoch nicht auf den Cd-Perowskit Ba_2CdTeO_6 übertragbar, da hier das Ramanspektrum im ν_1-Bereich eine Doppelbande zeigt, woraus auf eine unvollständige Ordnung von Cd^{II} und Te^{VI} zu schließen ist. Danach sollten in Ba_2CdTeO_6 verschiedene Sorten an TeO_6-Oktaedern, nämlich solche, die ausschließlich Cd^{II} oder daneben auch Te^{VI} in ihren benachbarten Oktaederpositionen enthalten. Bei dieser Verteilung sind Wechselwirkungen zwischen in direkter Nachbarschaft befindlichen TeO_6- und CdO_6-Oktaedern nicht auszuschließen. Eine Bandenzuordnung im System $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xTeO_6$ erscheint daher, insbesondere auch wegen der für die Reihe $Ba_{2-x}Sr_xCdTeO_6$ (s.unter 5.5.2.) erhaltenen Resultate, als verfrüht.

Tabelle 30 : Elektronenspektren aus dem System $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xTeO_6$

	Bandenlage [$cm^{-1} \cdot 10^3$]			
x	W	I	II	III
0	20.83	25.00sh	29.85	37.74
0.25	23.26	26.32sh	32.36	39.22
0.5	24.69	27.78sh	34.48	40.00
0.75	25.97	28.57sh	37.04	
1.0	26.52	29.67sh	33.33	44.44

W = Wendepunkt im UV-Anstieg

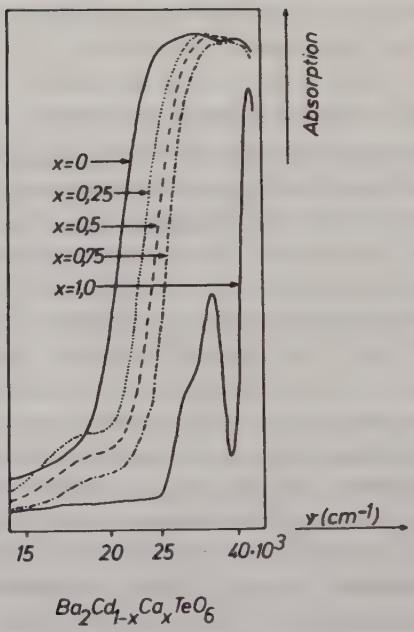

Abbildung 28 : Diffuse Reflexionsspektren

5.5. Die Systeme $Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$ und $Ba_{2-x}Sr_xCdTeO_6$

Die diffusen Reflexionsspektren wurden von 45 500 - 4000 cm^{-1} registriert. In beiden Systemen sollte der Absorptionsverlauf allein durch die energiereichen charge transfer-Übergänge $O \longrightarrow W^{VI}$, bzw. $O \longrightarrow Te^{VI}$ bestimmt sein, da die Ionen Ba^{2+}, Sr^{2+} und Cd^{2+} nicht zur Absorption beitragen sollten. Diese charge transfer-Übergänge setzen in beiden MK-Reihen bei $> 17\,000$ cm^{-1} ein.

Die Reflexionsspektren sind ausschnittsweise in Abbildung 29 und 30 dargestellt, die Bandenlagen finden sich in den Tabellen 31 und 32. Als Maß für die Lage des UV-Anstiegs wurde im System $Ba_{2-x}Sr_xCdTeO_6$ dessen Wendepunkte angegeben. In der W-Reihe mußte hierauf verzichtet werden, da der π-charge transfer als Schulter im UV-Anstieg liegt (s. unten).

5.5.1. $Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$

Wie ein Vergleich mit den diffusen Reflexionsspektren anderer geordneter W^{VI}-Perowskite (Ba_2MgWO_6 und Ba_2CaWO_6 [7]) zeigt, wird der Absorptionsverlauf im System $Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$ im wesentlichen durch den charge transfer $O \longrightarrow W$ bestimmt. Im Spektrum der Ba-reichsten Verbindungen ($x = 0$ und 0.2) ist den charge transfer eine zusätzliche breite Bande bei $\sim 21\,000\ cm^{-1}$ vorgelagert (s. das Spektrum von Ba_2CdWO_6 in Abb. 29), die auf die Gegenwart kleiner Anteile an unumgesetzten CdO zurückzuführen ist und im folgenden nicht weiter betrachtet werden soll.

Die Bandenzuordnung des charge transfer $O \longrightarrow W^{VI}$ kann mit einem MO-Diagramm für die Symmetrie O_h vorgenommen werden, da nach schwingungsspektroskopischen Untersuchungen im System $Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$ (s. unter 4.6.) für die WO_6-Oktaeder nur geringe Abweichungen von der kubischen Symmetrie vorliegen. Nach dem MO-Diagramm sind zwei Bandengruppen zu erwarten, eine energieärmere intensitätsschwächere Gruppe von π- und eine energiereichere intensivere von σ-Charakter. Die Bande I wird als π ($O \longrightarrow W^{VI}$)- und die Banden II und III als σ ($O \longrightarrow W^{VI}$)-Übergänge zugeordnet. Mit x verschiebt sich der π-Übergang (Bande I) um ca. $3000\ cm^{-1}$ nach Blau. Die beiden σ-Übergänge (Banden II und III) erwiesen sich dagegen innerhalb der Meßgenauigkeit als lagekonstant. Damit verhält sich das System $Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$ ähnlich wie die entsprechende U^{VI}-Reihe [2] (s. hierzu auch unter 5.5.2.).

Tabelle 31 : Elektronenspektren aus dem System $Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$

	Bandenlage [$cm^{-1} \cdot 10^3$]		
x	I	II	III
0 [a]	25.23	32.26	40.00
0.2 [a]	25.60	32.26	40.00
0.5	25.97	32.26	40.00
1.0	27.03	32.26	40.00
1.5	27.40	32.26	40.00
1.8	27.78	32.79	40.00
2.0	28.17	32.79	40.82

a) zusätzliche Bande bei ~ 21.00 $cm^{-1} \cdot 10^3$ (s.Text)

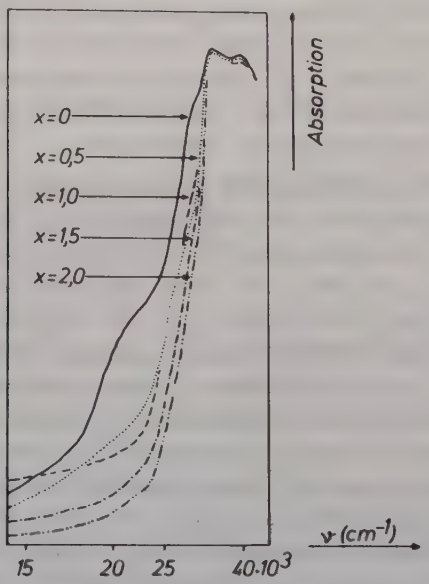

Abbildung 29 : Diffuse Reflexionsspektren

5.5.2. $Ba_{2-x}Sr_xCdTeO_6$

Das Spektrum von Ba_2CdTeO_6 wurde bereits unter 5.4. besprochen. In ähnlicher Weise wie im System $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xTeO_6$ führt der Ersatz von Ba^{2+} durch Sr^{2+} in der Reihe $Ba_{2-x}Sr_xCdTeO_6$ zu einer starken Blauverschiebung der Übergänge mit x. Die Blauverschiebung ist hier mit etwa 4800 - 6500 cm^{-1} ungefähr so groß wie im System $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xTeO_6$ (s. unter 5.4.).

Nach den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen läßt sich sowohl für Ba_2CdTeO_6 als auch für Sr_2CdTeO_6 im ν_1-Bereich eine Aufspaltung erkennen, sodaß keine vollständige Ordnung auf den Oktaederplätzen vorliegen dürfte (s. hierzu auch unter 5.4.). In beiden Fällen können die TeO_6-Oktaeder nicht durch über eckenverknüpfte CdO_6-Oktaeder getrennt sein, sondern es müssen auch TeO_6- bzw. CdO_6-Oktaeder einander benachbart sein, sodaß mit dem Auftreten von zusätzlichen Wechselwirkungen zu rechnen ist. Von Interesse ist daher ein Vergleich zwischen den Spektren der reinen Sr-Verbindung, Sr_2CdTeO_6, und dem Sr-reichsten MK (x = 1.5); für den im ν_1-Bereich keine Aufspaltung erkennbar ist. Die Bande I besitzt in dem mit Sicherheit unvollständig geordneten reinen Sr-Perowskit die höhere Intensität, sodaß dieses eventuell auf spezielle Te-O-Te- oder Cd-O-Cd-Wechselwirkungen zurückzuführen wäre. Eine vollständige Bandenzuordnung muß weiterem experimentellen Material vorbehalten bleiben.

Die Banden II und III behalten im gesamten MK-System ihre hohe Intensität bei, dagegen zeigt Bande I zwischen x = 0 und 1.5 einen starken Intensitätsverlust; in der reinen Sr-Verbindung (x = 2.0) ist die Intensität von Bande I erneut angestiegen.

Tabelle 32 : Elektronenspektren aus dem System $Ba_{2-x}Sr_xCdTeO_6$

x	W	Bandenlage [$cm^{-1} \cdot 10^3$] I	II	III
0	20.83	25.00sh	29.85	37.74
0.5	22.73	27.03sh	32.79	39.22
1.0	23.81	27.03sh	33.90	40.00
1.5	25.00	28.17sh	34.48	41.67
2.0	25.00	29.85	36.36	42.55

W = Wendepunkt im UV-Anstieg

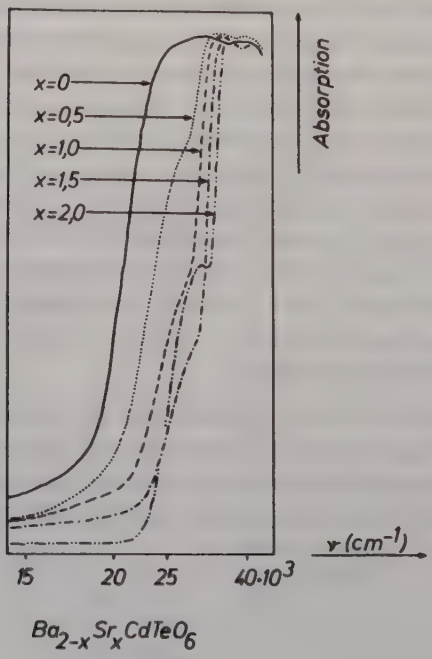

Abbildung 30 : Diffuse Reflexionsspektren

5.6. $Ba_{2-x}Sr_xZnWO_6$

Die diffusen Reflexionsspektren wurden von 45 500 - 4000 cm^{-1} registriert. Sie sind ausschnittsweise in Abbildung 31 dargestellt, die Bandenlagen sind in Tabelle 33 verzeichnet. Der Absorptionsverlauf wird allein durch die energiereichen charge transfer-Übergänge $O \longrightarrow W^{VI}$ bestimmt, da die Ionen Ba^{2+}, Sr^{2+} und Zn^{2+} nicht zur Absorption beitragen. Diese charge transfer-Übergänge setzen bei > 17 000 cm^{-1} ein. Als Maß für die Lage des UV-Anstiegs wurde dessen Wendepunkt angegeben.

Die Zuordnung des charge transfer $O \longrightarrow W^{VI}$ wird - ebenso wie in der Reihe $Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$ - mit einem MO-Diagramm für die Symmetrie O_h vorgenommen. Dieses erscheint berechtigt, da nach den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen in dem System $Ba_{2-x}Sr_xZnWO_6$ (s. unter 4.8.) die WO_6-Oktaeder allein auf der Sr-reichen Seite dieser Reihe eine leichte Verzerrung besitzen.

In den diffusen Reflexionsspektren sind jeweils drei intensive Absorptionen zu beobachten. Die Bande I wird als charge transfer von π- und die Banden II und III als solche von σ-Charakter zugeordnet. Mit x bleibt der π-Übergang nahezu lagekonstant, während im Bereich des σ-charge transfers eine leichte Blauverschiebung erkennbar wird.

Der π-Übergang besitzt für x = 0 und 0.5 nahezu gleiche Intensität; mit steigendem Sr-Gehalt wird bis einschließlich x = 2.0 eine starke Intensitätsabnahme beobachtbar. Im Bereich des σ-charge transfer sind dagegen mit x keine Intensitätsunterschiede zu erkennen. Für x = 0 und 2.0 sind den charge transfer-Übergängen jeweils zwei schwache Banden vorgelagert. Diese können nicht eindeutig zugeordnet werden. Vermutlich sind sie jedoch auf Spuren an Verunreinigungen zurückzuführen.

Tabelle 33 : Elektronenspektren aus dem System $Ba_{2-x}Sr_xZnWO_6$

		Bandenlage [$cm^{-1} \cdot 10^3$]		
x	W	I	II	III
0	25.51	28.17sh	32.26	40.00
0.5	26.32	27.78sh	32.15	40.00
1.0	26.11	27.78sh	32.26	40.82
1.5	26.46	27.78sh	32.79	40.82
2.0	26.60	27.78sh	33.33	40.82

W = Wendepunkt im UV-Anstieg

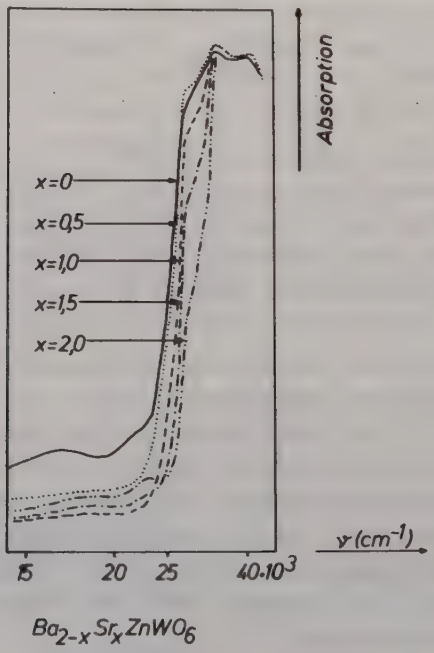

Abbildung 31 : Diffuse Reflexionsspektren

5.7. $Ba_{2-x}Sr_xZnTeO_6$

Die diffusen Reflexionsspektren wurden von 45 500 - 4000 cm^{-1} registriert. Sie sind ausschnittsweise in Abbildung 32 dargestellt. In Anlehnung an die Überlegungen in den vorangegangenen Systemen, sollten auch hier zwei Bandengruppen zu erwarten sein, eine energieärmere intensitätsschwächere Gruppe von π- und eine energiereichere intensivere von σ-Charakter.

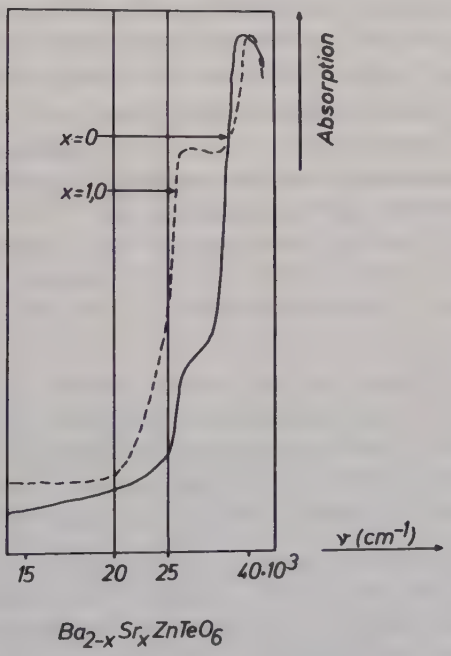

Abbildung 32 : Diffuse Reflexionsspektren

Im System $Ba_{2-x}Sr_xZnTeO_6$ sind allein die Präparate mit x = 0 und 1.0 röntgenographisch einheitlich, sodaß nur die Spektren dieser Verbindungen besprochen werden sollen.

Die beiden Zn-Perowskite besitzen verschiedene Kristallstrukturen (Ba_2ZnTeO_6: hexagonale Spapelvariante vom 12L-Typ; $BaSrZnTeO_6$: monoklin verzerrter Perowskit - s. unter 3.9.). In den charge transfer-Spektren zeigen sich deutliche Unterschiede in Bandenlage und Intensitätsverteilung. Der Absorptionsverlauf von Ba_2ZnTeO_6 ähnelt - wird von einer Frequenzverschiebung abgesehen - demjenigen von Ba_2CaTeO_6 (vgl. Abb. 28). Die Bandenzuordnung wird daher entsprechend vorgenommen: Im π-Bereich ist eine Schulter bei 28 200 cm^{-1} erkennbar, im σ-Gebiet befindet sich eine schlecht aufgelöste Doppelbande (38 460 und 42 550 cm^{-1}).

Das Spektrum von $BaSrZnTeO_6$ zeigt im π-Bereich bei 28 570 cm^{-1} eine deutlich intensivere Absorption als die reine Ba-Verbindung, für den σ-charge transfer wird eine Bande bei 40 820 cm^{-1} beobachtet.

5.8. Diskussion

5.8.1. Systeme mit U^{VI}

In den beiden hier untersuchten Reihen $Ba_2Zn_{1-x}Ca_xUO_6$ und $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xUO_6$ wird jeweils das d^{10}-konfigurierte Ion durch Ca^{2+} mit d^o ersetzt, wobei die Radien von Cd^{2+} und Ca^{2+} praktisch gleich sind (r = 0.95 Å und 1.00 Å), das Zn^{2+} jedoch wesentlich kleiner ist (r = 0.74 Å). Mit Änderung der U-O-Abstände ist daher im Zn-System zu rechnen, während diese in der Cd-Reihe keine große Rolle spielen dürften, sodaß diese zur Betrachtung von Veränderungen an den Bindungsverhältnissen am besten geeignet ist. In dieser Reihe verschieben sich die π ($O \longrightarrow U^{VI}$)-Übergänge mit x um ca. 1500 - 2000 cm^{-1} nach Blau, während der σ-charge transfer praktisch lagekonstant bleibt. Für die U-O-Bindungen können daher mit x allein Veränderungen im π- nicht aber im σ-Gerüst stattfinden. Aufgrund der Elektronenkonfiguration von Cd^{2+} und Ca^{2+} ist bei Ersatz von Cadmium durch Calcium eine Erschwerung der π ($O \longrightarrow U^{VI}$)-charge transfer zu erwarten, da das d^o-konfigurierte Ca^{2+} in der Lage ist seinerseits π-Elektronendichte von Sauerstoff abzuziehen.

Ein vergleichbarer Effekt wird im System $Ba_{2-x}Sr_xCdUO_6$ beobachtet [2]: Beim Einbau des kleineren Sr^{2+} herrschen für dieses günstigere Bedingungen zum Abzug von π-Elektronendichte im Vergleich zu Ba^{2+}, sodaß mit steigendem x der π ($O \longrightarrow U^{VI}$)-charge transfer erschwert wird.

Wird in der Reihe $Ba_2Zn_{1-x}Ca_xUO_6$ das kleinere Zn^{2+} durch das größere Ca^{2+} ersetzt, so ist mit Veränderungen der U-O-Bindungslängen zu rechnen. In entsprechender Weise erweist sich das charge transfer-Spektrum nicht nur abhängig von Veränderungen im π-Bindungsgerüst (Blauverschiebung mit x um etwa 2000 cm^{-1}) sondern auch im σ-Bindungsgerüst (Blauverschiebung mit x um etwa 1000 cm^{-1}).

5.8.2. Systeme mit W^{VI}

Wird von Frequenzverschiebungen abgesehen, so entspricht die Reihe $Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$ in ihrem optischen Verhalten vollständig dem entsprechenden U^{VI}-System, $Ba_{2-x}Sr_xCdUO_6$. Bei Ersatz von Ba^{2+} durch das kleinere Sr^{2+} bestehen für dieses günstigere Bedingungen zum Abzug von π-Elektronendichte von Sauerstoff als für das zweiwertige Barium, sodaß der π ($O \longrightarrow W^{VI}$)-charge transfer erschwert wird. Das σ-Gerüst bleibt unbetroffen, die σ ($O \longrightarrow W^{VI}$)-Übergänge ändern sich mit x in ihrer Lage praktisch nicht.

Das entsprechende Zink-System, $Ba_{2-x}Sr_xZnWO_6$, zeigt dagegen ein abweichendes Verhalten: mit x wird nahezu keine Veränderung in der Lage der π- und σ-Übergänge beobachtet. Dagegen schließt sich die U^{VI}-Reihe, $Ba_{2-x}Sr_xZnUO_6$, in ihrem Verhalten den beiden Cd-Systemen $Ba_{2-x}Sr_xCdUO_6$ und $Ba_{2-x}Sr_xCdWO_6$ an. Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen zeigen, daß die Reihe $Ba_{2-x}Sr_xZnWO_6$ gegenüber den drei anderen Systemen ebenfalls eine Sonderstellung darin einnimmt, so verschieben sich die Valenzen ν_1 und ν_3 mit x nach höheren Energien, während in den anderen Reihen eine Frequenzabnahme bzw. Lagekonstanz zu verzeichnen ist. Bisher ist kein weiterer Fall für ein Ansteigen der Kraftkonstanten $f_{M^{VI}O}$ bei Substitution von Ba^{2+} durch Sr^{2+} bekannt. Eine Deutung dieses Ergebnisses erscheint, ehe weiteres experimentelles Material vorliegt, als verfrüht.

6. Experimenteller Anhang

6.1. Ausgangsverbindungen

Verwendet wurde ZnO (p.A.) der Firma Riedel de Haën, sowie WO_3(puriss.) der Firma Fluka. Weiterhin fanden TeO_2 (LAB), $Ba(NO_3)_2$, $BaCO_3$, $Sr(NO_3)_2$, $SrCO_3$, $CaCO_3$, $CdCO_3$, CuO und $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, jeweils p.A. der Firma Merck, Verwendung. Letzteres diente zur Darstellung von UO_3: Aus einer heißen wässrigen Uranylnitratlösung konnte mit verdünntem Ammoniak gelbes "Ammoniumdiuranat" ausgefällt werden, das mit heißem Wasser gewaschen, bei etwa 110°C getrocknet und fein verrieben wurde. Darauf folgte die Zersetzung des fein zerriebenen "Ammoniumdiuarants" bei 750°C an der Luft zu moosgrünem U_3O_8.

6.2. Analysen

6.2.1. Uranbestimmung

100 - 150 mg Substanz wurde in heißem Königswasser gelöst und solange erhitzt, bis keine nitrosen Gase mehr entstanden. Die auf 100 - 150 ml verdünnte Lösung wurde nach dem Aufkochen mit Ammoniak gegen Methylrot neutralisiert, mit 1 ml Eisessig/5g Ammoniumacetat gepuffert und aufgekocht. Zur Komplexierung von Fremdionen wurden 10 ml 0.1n TitriplexIII-Lösung hinzugegeben. Anschließend wurde das Uran mit etwa 7 ml einer 4 %igen alkoholischen Oxinlösung als Uranoxinat ausgefällt. Nach Zugabe von etwa 7 ml 1n NH_3-Lösung, ca. 15-stündigem Stehen, Absaugen durch einen Glasfiltertiegel G4 und Auswaschen mit wenig destilliertem Wasser wurde der Niederschlag 2 - 4 Stunden bei 120°C getrocknet und ausgewogen [50].
Stöchiometrischer Faktor: 0.3384 .

6.2.2. Wolframbestimmung

Etwa 150 mg der W-Verbindung wurde in wenig heißer konz. HNO_3 aufgeschlossen, mit ca. 50 ml H_2O verdünnt und mit konz. NaOH-Lösung gegen Phenolphthalein neutralisiert. Nach Zugabe von 10 ml 0.1n TitriplexIII-Lösung und 10 ml 4 %iger alkoholischer Oxinlösung wurde mit H_2O auf ca. 200 ml verdünnt, beinahe bis zum Sieden erwärmt und in der Hitze unter Rühren tropfenweise Eisessig bis zur einsetzenden Trübung zugegeben. Nach erneutem Aufkochen der schwach sauren Lösung bildet sich ein flockiger Niederschlag, der nach etwa 10 Stunden im Glasfiltertiegel G4 gesammelt, mit heißem H_2O gewaschen, ca. 2 Stunden bei 120°C getrocknet und als $WO_2(C_9H_6ON)_2$ gewogen wurde [51]. Stöchiometrischer Faktor: 0.36468 .

6.2.3. Tellurbestimmung

Etwa 150 mg Te-haltige Verbindung wurde in salzsaurer Lösung (HCl: H_2O = 1:3) gelöst mit Hydrazinchlorid versetzt und auf dem Wasserbad 3 Stunden erhitzt, bis sich das gebildete Tellur flockenartig absetzt. Nach dem Absaugen durch einen Glasfiltertiegel G4 wurde der Niederschlag mit heißem H_2O und Alkohol gewaschen und bei 105°C eine Stunde getrocknet [52].

6.3. Röntgenographische Messungen

Von den Präparaten wurden Röntgenaufnahmen mit selbstregistrierenden Zählrohrgoniometer der Firma Philips aufgenommen. Die vom Gerät aufgezeichneten Winkelmarken ermöglichten die Ausmessung der Röntgendiagramme. Die Reflexwinkel

wurden in Bezug auf den 220-Reflex mit $2\vartheta = 64.58^{\circ}$ eines Goldpräparats korrigiert. Als Wellenlänge der $Cu_{K\alpha}$-Strahlung wurde $\bar{\lambda} = 1.5418$ Å eingesetzt [53]. Sobald bei höheren Beugungswinkeln die $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung deutlich wurde, geschah die Auswertung mit λ_{α_1} und λ_{α_2}.

Die Gitterkonstanten wurden so weit verfeinert, daß die mit ihnen berechneten $\sin^2\vartheta$-Werte mit den gefundenen $\sin^2\vartheta$-Werten der höheren Beugungswinkel optimal übereinstimmten.
Von den rhombischen Verbindungen wurden Präzissionsaufnahmen angefertigt (Aufnahmezeit 14 h, Papiervorschub 2.5 mm/min, geringe Registriergeschwindigkeit $1/8^{\circ}$/min), die eine genauere Ausmessung ermöglichten.

6.4. Dichtebestimmung

Die Dichte wurde pyknometrisch bei 22.2°C bestimmt. Als Benetzungsflüssigkeit diente n-Oktan. Die genaue Temperatureinstellung erfolgte in einem Thermostaten. Gemessen wurde:

$m_{Subst.}$ = eingewogene Substanzmenge in g
$m_{ges.}$ = Gewicht von Substanz und Oktan in g
$V_{ges.}$ = Volumen von Substanz und Oktan in cm^3
$d_{Oc.}$ = Dichte von Oktan in g/cm^3

Nach der Formel

$$d_{Subst.} = \frac{m_{Subst.}}{V_{ges.} - \frac{m_{ges.} - m_{Subst.}}{d_{Oc.}}}$$

wurde dann die Dichte berechnet.

Die röntgenographische Dichte wurde aus den Gitterkonstanten nach

$$d_{röntg.} = \frac{n \cdot MG}{V \cdot N_L} \quad g/cm^3$$

ermittelt.

MG = Molekulargewicht
n = Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
V = Volumen der Elementarzelle
N_L = Loschmidtsche Zahl

6.5. Reflexionsspekrtoskopische Messungen

Die Reflexionsspektren wurden mit dem selbstregistrierenden Zeiss-Spektralphotometer DMR 21 und dem Reflexionsansatz ZR 21 im Bereich von 2500 bis 325 nm als Funktion der Wellenlänge kontinuierlich aufgenommen. Die Bandenlagen wurden nach der Beziehung $\nu^* = \frac{1}{\lambda}$ in Wellenzahlen tabelliert.

Die Messungen wurden mit dem herkömmlichen Zeiss-Spektralphotometer PMQ II in Verbindung mit dem Reflexionsansatz RA 2 bis 220 mμ in Schritten von 5 mμ erweitert.

Als Standard diente im kurzwelligen Bereich (>12500 cm^{-1}) $BaSO_4$ und im langwelligen Gebiet (< 12500 cm^{-1}) sublimierter Schwefel. Weiter diente bei einigen Präparaten das Beckman Spektralphotometer Acta M VII zur Aufnahme der Spektren im Bereich von 700 bis 220 mμ. Diese Spektren wurden jedoch (außer bei den Systemen $Ba_2Zn_{1-x}Ca_xUO_6$ und $Ba_2Cd_{1-x}Ca_xUO_6$) wegen schlechter Qualität nicht ausgewertet.

6.6. IR-spektroskopische Messungen

Die Aufnahme der Infrarotspektren von den Verbindungen geschah nach der KBr-Methode mit Beckman Spektrographen IR 20 A im Wellenzahlenbereich von 4000 bis 250 cm^{-1}. Zur Bereitung der KBr-Tabletten wurden ca. 5 - 10 mg der Substanz mit 200 - 300 mg KBr verrieben und unter 10 Tonnen Druck zu einer Tablette gepreßt. Für die Abbildungen wurden die IR-Spektren durch Punkt für Punkt Umrechnung den FIR-Spektren angepaßt (im Bereich von 650 - 1000 cm^{-1}).

6.7. FIR-spektroskopische Messungen

Die FIR-Spektren wurden mit dem Fourier-FIR-Spektralphotometer IFS 114c von Bruker im Bereich 700 bis 30 cm^{-1} aufgenommen. Zur Aufnahme gelangte die zerriebene Probe, die mit Polyäthylenpulver zu einer Tablette gepreßt wurde.

6.8. Raman-spektroskopische Messungen

Die Raman-Spektren wurden zum großen Teil mit einem nicht handelsüblichen Gerät unter Verwendung eines Kryptonlasers (Erregerlinie 647.1 nm) im MPI für Festkörperforschung Stuttgart gemessen. Die Streuung geschah an einer ca. 1 mm starken auf eine Glasplatte gepreßten Substanzschicht.

Darüber hinaus wurden die Präparate Ba_2CdWO_6, Sr_2CdWO_6, Ba_2CdTeO_6, Sr_2CdTeO_6, Ba_2ZnWO_6 und Sr_2ZnWO_6 in Glaskapillaren mit dem Gerät Ramalog der Firma Spex im Institut für physikalische Biochemie, Frankfurt, sowie die Verbindungen $Ba_{1.5}Sr_{0.5}ZnWO_6$, $BaSrZnWO_6$, $Ba_{0.5}Sr_{1.5}ZnWO_6$, Ba_2ZnTeO_6 und

$BaSrZnTeO_6$ mit dem Gerät PH 1 der Firma Coderg im Tübinger Institut gemessen. Als Lichtquelle wurde für die gefärbten Substanzen die Erregerlinie eines Krypton-Lasers bei 647.1 nm bzw. für weiße Verbindungen die eines Argon-Lasers bei 514.5 nm verwendet.

Für die Abbildungen 16 und 18 wurden die mit dem Stuttgarter Gerät vermessenen Raman-Spektren von $Ba_{1.5}Sr_{0.5}CdWO_6$, $BaSrCdWO_6$, $Ba_{0.5}Sr_{1.5}CdWO_6$, $Ba_{1.5}Sr_{0.5}CdTeO_6$, $BaSrCdTeO_6$ und $Ba_{0.5}Sr_{1.5}CdTeO_6$ an den Maßstab der mit dem Frankfurter Spektrograph aufgenommenen Spektren der reinen Ba- bzw. Sr-Verbindungen angepaßt.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

[1] J.B.Goodenough u. J.M.Longo, Landölt-Börnstein, Neue Serie Gruppe III, Band 4a, S.126 (1970)

[2] H.-J.Rother u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 429, 198 (1977)

[3] A.W.Sleight u. R.Ward, Inorg.Chem. 1, 790 (1962)

[4] S.Kemmler-Sack u. I.Seemann, Z.anorg.allg.Chem. 411, 61 (1975)

[5] L.Padel u. P.Poix, C.R.Acad.Sci.,Ser. 281, 19 (1975)

[6] M.Liegeois-Duyckaerts u. P.Tarte, Spectrochim.Acta, 30A, 1771 (1974)

[7] H.-J.Schittenhelm u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 431, 144 (1977)

[8] E.R.Wölfel, Theorie u. Praxis der Röntgenstrukturanalyse Fr.Vieweg & Sohn, Braunschweig, S.97 (1975)

[9] A.Fadini, I.Jooss, S.Kemmler-Sack, G.Rauser, H.-J.Rother, E.Schillinger, H.-J.Schittenhelm u. U.Treiber, Z.anorg.allg. Chem. 439, 35 (1978)

[10] T.J.A.Politova u. Yu.N.Venevtsev, Mat.Res.Bull. 10, 319 (1975)

[11] E.J.Fresia, L.Katz u. R.Ward, J.Am.Chem.Soc. 81, 4783 (1959)

[12] P.Köhl, U.Müller u. D.Reinen, Z.anorg.allg.Chem. 392, 124 (1972)

[13] P.Köhl u. D.Reinen, Z.anorg.allg.Chem. 409, 257 (1974)

[14] R.D.Shannon, Acta Cryst. A32, 751 (1976)

[15] D.Reinen u. H.Weitzel, Z.anorg.allg.Chem. 424, 31 (1976)

[16] H.Remy, Lehrbuch d.Anorg.Chemie, Band I, 13.Aufl., 336 (1970)

[17] A.M.Glazer, Acta Cryst. B28, 3384 (1972)

[18] M.Liegeois-Duyckaerts, Spectrochim.Acta, 31A, 1585 (1975)

[19] H.-J.Rother, S.Kemmler-Sack u. A.Fadini, Z.anorg.allg.Chem. 436, 213 (1977)

[20] S.Kemmler-Sack, I.Seemann u. H.-J.Schittenhelm, Z.anorg. allg.Chem. 422, 115 (1976)

[21] S.Kemmler-Sack u. I.Seemann, Z.anorg.allg.Chem. 424, 39 (1976)

[22] H.-J.Schittenhelm u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 424, 211 (1976)

[23] H.-J.Schittenhelm u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 407, 181 (1974)

[24] S.Kemmler-Sack u. I.Seemann, Z.anorg.allg.Chem. 424, 229 (1976)

[25] H.-J.Schittenhelm u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 410, 39 (1974)

[26] G.Blasse u. A.F.Corsmit, J.Solid State Chem. 6, 513 (1973)

[27] A.F.Corsmit, H.E.Hoefdraad u. G.Blasse, J.inorg.nuclear Chem. 34, 3401 (1972)

[28] A.Lentz, Z.anorg.allg.Chem. 392, 218 (1972)

[29] A.Lentz, Z.anorg.allg.Chem. 402, 153 (1973)

[30] R.M.Badger, J.Chem.Phys. 2, 128 (1934); 3, 710 (1935)

[31] A.Fadini, Molekülkraftkonstanten, Dr. D.Steinkopf-Verlag (1976)

[32] A.Fadini, Z.Naturforsch. A21, 426 (1966)

[33] A.Fadini, Z.Angew.Math.Mech. 44, 506 (1964)

[34] W.Sawodny, A.Fadini u. K.Ballein, Spectrochim. Acta 21, 995 (1965)

[35] L.Jensovsky, Z.Chem. 2, 334 (1962)

[36] H.Siebert, Z.anorg.allg.Chem. 273, 170 (1953)

[37] H.Siebert, Z.anorg.allg.Chem. 274, 24 (1953)

[38] H.Siebert, Z.anorg.allg.Chem. 274, 34 (1953)

[39] A.Fadini u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 436, 210 (1977)

[40] P.Köhl, Z.anorg.allg.Chem. 401, 121 (1973)

[41] A.J.Jacobson, B.M.Collins u. B.E.F.Fender, Acta Cryst. B30, 816 (1974)

[42] E.F.Jendrik,Jr., A.O.Potoff u. L.Katz, J.Solid State Chem. 14, 165 (1975)

[43] P.Köhl, E.Schultze-Rhonhof u. D.Reinen, Z.anorg.allg.Chem. 378, 129 (1970)

[44] B.D.Loopstra u. H.M.Rietveld, Acta Cryst. B25, 787 (1969)

[45] A.M.Glazer, Acta Cryst. A31, 756 (1975)
[46] D.Reinen, Z.Naturforsch. 23a, 521 (1968)
[47] C.Friebel u. D.Reinen, Z.Naturforsch. 24a, 1518 (1969)
[48] J.Grefer u. D.Reinen, Z.Naturforsch. 28a, 461 (1973)
[49] C.Friebel u. D.Reinen, Z.anorg.allg.Chem. 407, 193 (1974)
[50] L.Erdey, Theorie und Praxis der gravimetrischen Analyse, Band II, S.581, Akadémiai Kiadó, Budapest 1964
[51] H.-J.Schittenhelm, Dissertation, Tübingen 1976
[52] G.Burchard, Dissertation, Tübingen 1975
[53] K.Sagel, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse (Springer Verlag) 1967

L E B E N S L A U F

Als Sohn des Oberstudiendirektors Dr. Hermann Rother und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Peters, wurde ich, Henning-Jörg Rother, am 31. März 1946 in Hannover geboren. Nach der Mittleren Reife im März 1963 ließ ich mich an der Chemieschule Hannover - Dr. Poulsen Nautrup - zum staatl. geprüften Chemotechniker ausbilden. Vom 1.4.1965 bis zum 31.3.1966 war ich als Chemotechniker bei der Titangesellschaft m.b.H. in Leverkusen tätig. Von April 1966 bis Mai 1969 besuchte ich die Naturwissenschaftlich-Technische Akademie - Prof. Dr. Grüber - in Isny mit dem Abschluß als grad. Chemie-Ingenieur. Danach leistete ich den Grundwehrdienst ab.
Im Oktober 1970 begann ich an der Universität Tübingen mit dem Studium der Chemie. Nach dem Abschluß der Vordiplom-Prüfung im Februar 1972 legte ich im Mai 1974 die mündliche Diplom-Hauptprüfung ab. Am Institut für Anorganische Chemie I fertigte ich unter der Anleitung von Frau Professor Dr. Sibylle Kemmler-Sack in der Zeit von Juni 1974 bis Januar 1975 die Diplomarbeit und in der Zeit von März 1975 bis Juni 1978 die Doktorarbeit "Struktur und Eigenschaften von Sauerstoffperowskiten $A_2^{II}B^{II}M^{VI}O_6$ mit B^{II}= Zn, Cu, Ca, Cd und M^{VI}= W, Te, U" an.
Seit Juli 1974 bin ich mit Irmgard, geb. Främke, verheiratet.

Meine akademischen Lehrer waren:
D.Babel, E.Bayer, E.Breitmaier, M.Hanack, V.Hoffmann, S.Kemmler-Sack, H.Kessler, G.Kortüm, W.Kraus, D.Krug, E.Lindner, J.-P.Lorenz, H.Mauser, Eu.Müller, H.Oberhammer, D.Oelkrug, G.Opitz, G.Pausewang, H.Rau, A.Rieker, W.Rüdorff, W.Rundel, F.F.Seelig, H.Stegmann, J.Strähle, E.Stumpp, H.Suhr, W.Voelter und W.Zeil.

L E B E N S L A U F

Als Sohn des Oberstudiendirektors Dr. Hermann Rother und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Peters, wurde ich, Hannelore Rother, am 31. März 1946 in Hannover geboren. Nach der Mittleren Reife in Mehrum 1962 bin ich nach der Gymnasialzeit in Hannover - Dr. Wurzen deutsch - zum staatl. geprüften Chemotechniker ausgebildet. Von 1.4.1965 bis zum 31.3.1968 war ich als Chemotechnikerin bei der Metallgesellschaft m.b.H. in Leverkusen tätig. Von April 1968 bis Mai 1969 besuchte ich die Naturwissenschaftlich-Technische Akademie - Prof. Dr. Gruber - in Isny mit dem Abschluß als grad. Chemie-Ingenieur. Danach leistete ich den Grundwehrdienst ab.

Im Oktober 1970 begann ich an der Universität Tübingen mit dem Studium der Chemie. Nach dem Abschluß der Vordiplom-Prüfung im Februar 1972 legte ich im Mai 1974 die mündliche Diplom-Hauptprüfung ab. Am Institut für Anorganische Chemie I fertigte ich unter der Anleitung von Frau Professor Dr. Sibylle Hermler-Sack in der Zeit von Juni 1974 bis Januar 1975 die Diplomarbeit und in der Zeit von März 1975 bis Juni 1978 die Doktorarbeit "Struktur und Eigenschaften von Sauerstoffpercuwerten $A^{I}_{2}B^{II}_{II}H^{VI}O^{}_{b}$ mit B^{II}= Zn, Cn, Ca, Cd und M^{VI}= W, Te,U" an.

Seit Juli 1974 bin ich mit Timpard, geb. Fränke, verheiratet.

Meine akademischen Lehrer waren

D.Babel, E.Bayer, E.Breitmaier, M.Hanack, V.Hoffmann,
S.Kemmler-Sack, H.Keesler, G.Korbm, W.Kreuz, D.Krug,
E.Lindner, J.-P.Lorens, H.Musser, Eu.Müller, H.Oberhammer,
G.Oelkrug, G.Opitz, G.Pausewang, H.Rau, A.Rieker, W.Rüdorff,
W.Runsel, F.F.Seelig, H.Stegmann, J.Strähle, E.Stumpp,
H.Suhr, W.Voelter und W.Zeil.